



Susana Gabriel Caixado

Licenciatura em Ciências de Engenharia Biomédica

Fios de Sutura à Base de Nanofibras Poliméricas

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Biomédica

Orientador: Jorge Carvalho e Silva, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientador: João Paulo Borges, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Júri

Presidente: Prof.^a Doutora Carla Maria Quintão Pereira

Arguente: Prof.^a Doutora Maria Helena Figueiredo Godinho

Vogal: Prof. Doutor Jorge Alexandre Monteiro Carvalho e Silva



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro 2016

Fios de Sutura à Base de Nanofibras Poliméricas

Copyright © Susana Gabriel Caixado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedico a presente tese aos meus avós paternos, Mariana e Aníbal, e aos meus avós maternos, Cecília e José.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Professor Jorge Carvalho e Silva, que me orientou de forma incansável ao longo de todo o projecto de tese. Agradeço profundamente a oportunidade que me concedeu, a confiança que depositou em mim para trabalhar num projecto tão aliante e toda a disponibilidade que sempre demonstrou em termos de orientação do trabalho e elaboração da dissertação.

Não posso também de deixar de agradecer ao meu co-orientador Professor João Paulo Borges, por toda a ajuda que disponibilizou e por todos comentários e sugestões, que me ajudaram a direccionar de uma melhor forma o trabalho científico desenvolvido.

Às minhas fantásticas colegas de laboratório, Ana Nogueira, Carolina Rufino, Ana Carolina Fradinho, Tânia Vieira e Ana Pepe por toda a ajuda e partilha de conhecimento, pelos momentos de alegria vividos e pela constante boa disposição, que proporcionou um ambiente de trabalho muito positivo.

Ao meus colegas e amigos biomédicos, foi um orgulho passar estes cinco anos ao vosso lado, rodeada por um espírito académico e companheirismo inigualável.

Aos meus queridos e próximos amigos Herberto Camacho, Miguel Carvalho e Ana Pepe pela amizade, carinho e apoio ao longo destes anos, fora e dentro da faculdade. Obrigada por estarem sempre ao meu lado e acreditarem em mim. Guardo-vos para sempre no meu coração.

Aos meus amigos de longa data, Ana Clara Carvalho, Rita Afonso e Francisco Faria, que sempre me acompanharam e incentivaram em várias fases da minha vida, sendo que esta não foi excepção.

Ao meu namorado e melhor amigo João Silva, pelo amor incondicional ao longo destes 4 anos, por me ajudar e apoiar nos momentos mais difíceis. Sem ti não seria a mesma coisa.

Finalmente, um enorme agradecimento a toda a minha família, em especial aos meus pais, Isabel e Carlos, e à minha irmã, Madalena, pelo amor, carinho, apoio e ajuda ao longo de toda a minha vida. Obrigada por acreditarem em mim e no que sou capaz. Devo a vocês muito da pessoa e mulher que sou hoje em dia.

Resumo

No contexto médico, a sutura é um instrumento cirúrgico que aproxima as margens de um tecido traumatizado, providenciando suporte durante o seu período de regeneração.

Esta tese teve como objectivo a produção de fios de sutura através da técnica de electrofiação, por forma a conferir a este elemento cirúrgico um conjunto de características inédito devido à organização multifilamentar única que a técnica confere. Deste modo, os fios produzidos possuirão todas as vantagens das estruturas monofilamento e multifilamento. Com este trabalho inicia-se assim o estudo de um método de produção passível de ser implementado à escala industrial para este novo tipo de fios de sutura.

Através da técnica de dupla electrofiação, foram produzidos fios de sutura a partir dos polímeros policaprolactona (PCL) e poli (ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) 85:15. Posteriormente, estes foram caracterizados morfologicamente e termicamente com recurso às técnicas de microscopia óptica, microscopia electrónica de varrimento e calorimetria diferencial de varrimento.

Por forma a melhorar as suas propriedades mecânicas e a sua coesão, os fios produzidos foram submetidos a tratamentos pós-produção. Assim, foram aplicados tratamentos térmicos a ambos os tipos de fios poliméricos e adicionalmente um tratamento mecânico aos fios de PCL. As propriedades mecânicas dos fios e a influência dos tratamentos pós-produção foram avaliadas através de ensaios de tracção.

A técnica de dupla electrofiação permitiu uma produção controlada e bem sucedida dos fios de sutura poliméricos. Relativamente ao conjunto de tratamentos pós-produção, apenas o tratamento térmico aplicado aos fios de PLGA resultou numa melhoria das propriedades mecânicas dos mesmos. Todos os fios produzidos apresentaram uma boa resistência e segurança a nível do nó.

Palavras-chave: Sutura, Dupla Electrofiação, Fio Multifilamentar, Coesão, Propriedades Mecânicas.

Abstract

In the medical field, a suture is a surgical instrument that holds and secures the borders of a traumatized tissue, providing support during its healing period.

The purpose of this thesis is to produce suture threads by electrospinning, in order to impart this surgical element with a unique set of features due to the singular multifilament organization that this technique provides. The aim is that the yarns produced will possess all the advantages of both monofilament and multifilament sutures. Accordingly, it is intended to initiate the study of a method able to be scaled for an industrial production of this new type of suture thread.

The suture threads were produced by double electrospinning the polymers polycaprolactone (PCL) and poly (lactic-co-glycolic acid) (PLGA) 85:15. Afterwards, these threads were morphologically and thermally characterized using optical microscopy, scanning electronic microscopy and differential scanning calorimetry.

In order to improve their mechanical properties and cohesion, the threads were submitted to some post-production treatments. A thermal treatment was applied to both types of polymeric yarns; and additionally, PCL yarns were submitted to a mechanical treatment. The mechanical properties and the influence of the post-production treatments were assessed by tensile tests.

The double electrospinning technique allowed a controlled and successful production of polymeric suture threads. Concerning the post-production treatments, only the thermal treatment applied to the PLGA yarns lead to an improvement of their mechanical properties. The produced suture threads exhibited a good knot strength and security.

Keywords: Suture, Double Electrospinning, Multifilament Thread, Cohesion, Mechanical Properties.

Índice Geral

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Índice de Tabelas	xiii
Índice de Figuras	xv
Lista de Siglas e Abreviaturas	xix
Apresentação e Enquadramento do Trabalho	xxi
1 Introdução	1
1.1 Suturas	1
1.1.1 <i>Agulhas e Nós Cirúrgicos</i>	<i>2</i>
1.1.2 <i>Parâmetros de Caracterização</i>	<i>3</i>
1.1.3 <i>Classificação de Suturas</i>	<i>6</i>
1.2 Electrofiação	9
1.2.1 <i>Electrofiação com Agulha</i>	<i>9</i>
1.2.2 <i>Electrofiação sem Agulha</i>	<i>12</i>
1.3 Tratamentos Pós-Produção	14
2 Materiais e Métodos	17
2.1 Materiais	17
2.1.1 <i>Policaprolactona</i>	<i>17</i>
2.1.2 <i>Poli (ácido láctico-co-glicólico) 85:15</i>	<i>18</i>
2.2 Electrofiação	19
2.2.1 <i>Soluções para Electrofiação</i>	<i>22</i>
2.2.2 <i>Montagem Experimental</i>	<i>23</i>
2.2.3 <i>Produção dos Fios</i>	<i>27</i>
2.3 Caracterização Morfológica e Térmica dos Fios de Sutura	28
2.3.1 <i>Medição dos Diâmetros</i>	<i>28</i>

2.3.2	<i>Microscopia Electrónica de Varrimento</i>	29
2.3.3	<i>Calorimetria Diferencial de Varrimento</i>	29
2.4	Tratamento Térmico	30
2.5	Ensaio Mecânico	31
2.6	Estudo da Resistência e Segurança dos Nós.....	33
3	Apresentação e Discussão de Resultados	37
3.1	Processo de Electrofiação.....	37
3.1.1	<i>Electrofiação com Aplicação de uma Tensão Negativa</i>	37
3.1.2	<i>Dupla Electrofiação e Produção de Fios de Sutura</i>	39
3.1.3	<i>Sistema Múltiplo de Dupla Electrofiação</i>	42
3.2	Análise dos Diâmetros dos Fios	43
3.3	Análise Morfológica dos Fios	44
3.4	Análise Térmica	48
3.4.1	<i>PCL</i>	48
3.4.2	<i>PLGA</i>	50
3.5	Aplicação do Tratamento Térmico	51
3.5.1	<i>Fios de PCL</i>	51
3.5.2	<i>Fios de PLGA</i>	52
3.6	Caracterização Mecânica.....	53
3.6.1	<i>Análise das Propriedades Mecânicas dos Fios Originais</i>	53
3.6.2	<i>Influência do Tratamento Térmico</i>	56
3.6.3	<i>Influência do Tratamento Mecânico</i>	61
3.7	Avaliação da Resistência dos Nós	63
3.8	Avaliação da Segurança dos Nós	66
4	Conclusões e Perspectivas Futuras.....	69
	Referências Bibliográficas	71
	Anexos	77
	Anexo A – DSC.....	79
	Anexo B – Caracterização Mecânica.....	83

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Exemplos de suturas do tipo monofilamento existentes no mercado.....	7
Tabela 1.2 - Exemplos de suturas do tipo multifilamento existentes no mercado	8
Tabela 2.1 – Polímeros e respectivos solventes utilizados para a elaboração das soluções.....	22
Tabela 3.1 – Diâmetros médios dos fios de PCL e PLGA produzidos.	43
Tabela 3.2 – Diâmetros médios das fibras dos fios de PCL submetidos a diferentes condições.	46
Tabela 3.3 - Diâmetros médios das fibras dos fios de PLGA submetidos a diferentes condições.	48
Tabela 3.4 – Valores médios do módulo de Young e tensão de cedência para fios de PLGA submetidos às diferentes condições do tratamento térmico aplicado.	60
Tabela 3.5 – Valores médios do módulo de Young e tensão de cedência para fios de PCL antes e depois da aplicação do tratamento mecânico.....	62

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Exemplo de sutura cirúrgica – Ethilon.....	1
Figura 1.2 – Anatomia de uma agulha cirúrgica.	2
Figura 1.3 – Estrutura de um nó de cirurgião.....	3
Figura 1.4 - Esquemático da montagem experimental do sistema de dupla electrofiação.....	11
Figura 1.5 – Sistema de electrofiação <i>Nanospider</i>	13
Figura 2.1 - Esquema de uma montagem típica da técnica de electrofiação.....	20
Figura 2.2 – Montagem experimental do sistema típico de electrofiação para o estudo da aplicação de uma tensão negativa.....	24
Figura 2.3 – Montagem experimental do sistema de dupla electrofiação.	25
Figura 2.4 - Parte da montagem experimental de dupla electrofiação correspondente ao conjunto da seringa com a agulha metálica e a folha de alumínio.	26
Figura 2.5 – Montagem experimental do sistema múltiplo de dupla electrofiação.....	27
Figura 2.6 - Fio de sutura produzido após o processo de electrofiação e procedimento manual.....	28
Figura 2.7 – Porção de um fio polimérico no início de um ensaio de tracção.	32
Figura 2.8 – Elaboração de um nó de cirurgião num fio de sutura utilizando como suporte uma vara metálica.....	33
Figura 2.9 - Ensaio de tracção a um fio de sutura com um nó de cirurgião com o objectivo de estudar a resistência deste último.	34
Figura 2.10- Estudo da segurança do nó. (a) Local de corte na laçada a fim de criar duas novas extremidades para o estudo da segurança do nó. (b) Porção de fio com um nó de cirurgião a ser traccionado a fim de avaliar a sua segurança.	35
Figura 3.1 - Imagens de microscopia óptica de fibras de PCL electrofiadas com uma tensão de - 8kV, a uma distância de 20 cm e com um caudal de (a) 0,1 mL/h ou (b) 0,8 mL/h. Ampliação: 400x.	37
Figura 3.2 - Imagens de microscopia óptica de fibras de PCL electrofiadas com um caudal de 0,3 mL/h, a uma distância de 20 cm e com uma tensão de (a) -6kV ou (b) -10kV. Ampliação: 400x.	38

Figura 3.3 - Imagens de microscopia óptica de fibras de PCL electrofiadas com um caudal de 0,3 mL/h, uma tensão de -8kV e a uma distância de (a) 10 cm ou (b) 30 cm. Ampliação: 400x.	39
Figura 3.4 - Formação de um filamento fibroso através de um processo de dupla electrofiação estável.	41
Figura 3.5 – Fio de sutura produzido através da técnica de dupla electrofiação.	42
Figura 3.6 – Imagens de SEM com diferentes ampliações para fios de PCL original e submetidos a diferentes tratamentos pós-produção. A – Fio original; B – Fio tratado a 55°C; C – Fio tratado a 56,5°C; D – Fio tratado mecanicamente.	45
Figura 3.7 - Imagens de SEM com diferentes ampliações para fios de PLGA original e submetidos a diferentes temperaturas. A – Fio original; B – 60°C; C – Fio 70°C; D – 80°C; E – 130°C; F – 140°C.....	47
Figura 3.8 – Gráfico de DSC para um fio de PCL.	49
Figura 3.9 – Gráfico de DSC para o polímero PLGA na sua forma original.	50
Figura 3.10 – Fio de PCL aquecido a 56°C observado ao microscópio óptico.	51
Figura 3.11 – Diferenças morfológicas observadas nos fios de PLGA (a) antes e (b) depois do tratamento térmico aplicado a 140°C.....	52
Figura 3.12 – Curvas de tensão-deformação para as amostras de fios de PCL originais.	54
Figura 3.13 - Curvas de tensão-deformação para as amostras de fios de PLGA originais.	55
Figura 3.14 - Influência do tratamento térmico a 55°C nas curvas de tensão-deformação para quatro porções de um mesmo fio de PCL, submetidas a diferentes condições: sem tratamento, tratados a 55°C durante 1 min, 2 min e 3 min.	57
Figura 3.15 - Influência do tratamento térmico a 56,5°C nas curvas de tensão-deformação para quatro porções de um mesmo fio de PCL, submetidas a diferentes condições: sem tratamento, tratados a 56,5°C durante 1 min, 2 min e 3 min.	58
Figura 3.16 - Influência do tratamento térmico nas curvas de tensão-deformação de diferentes porções de um mesmo fio de PLGA, submetidas às temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C, 130°C e 140°C.	59
Figura 3.17 - Representação gráfica da aplicação do tratamento mecânico aos fios de PCL, que consiste em três fases: estiramento do fio – 1ª tracção; compressão; e 2ª tracção.	61
Figura 3.18 - Fio de PCL com um nó de cirurgião (a) antes e (b) depois do ensaio mecânico. Observa-se uma rotura (zona destacada a vermelho) do material distante da zona do nó (destacada a azul).	64
Figura 3.19 - Fio de PCL com um nó de cirurgião cujo local de rotura (destacado a vermelho) ocorreu perto da zona do nó (destacada a azul).	64

Figura 3.20 - Fio de PLGA com um nó de cirurgião (a) antes e (b) depois do ensaio mecânico. Observa-se uma rotura (zona destacada a vermelho) do material distante da zona do nó (destacada a azul).	65
Figura 3.21 - Aspecto do nó num fio de PCL (a) antes e (b) depois do ensaio mecânico, onde se verifica a manutenção da sua integridade física.	66
Figura 3.22 - Aspecto do nó num fio de PLGA (a) antes e (b) depois do ensaio mecânico, onde se verifica a manutenção da sua integridade física.	67

Lista de Siglas e Abreviaturas

CENIMAT	Centro de Investigação de Materiais
DMF	N, N – Dimetilformamida
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
FCT-UNL	Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
PAN	Poliacrilonitrila
PBT	Polibutileno de Tereftalato
PCL	Policaprolactona
PDO	Polidioxanona
PEO	Poli (óxido de etileno)
PET	Polietileno de Tereftalato
PGA	Poli (ácido glicólico)
PLA	Poli (ácido láctico)
PLGA	Poli (ácido láctico-co-glicólico)
PLLA	Poliácido L-láctico
PSU	Polisulfona
PTMC	Policarbonato de trimetileno
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento
TG-DSC	Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varrimento
THF	Tetrahidrofurano
USP	<i>United States Pharmacopeia</i>

Apresentação e Enquadramento do Trabalho

Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Biomédica, em parceria com o laboratório de Engenharia de Células e Tecidos da FCT-UNL.

A Engenharia de Células e Tecidos é um ramo emergente da Engenharia Biomédica que procura desenvolver alternativas aos substitutos de tecidos e órgãos utilizados hoje em dia. Uma técnica largamente utilizada nesta área é a electrofiação, pois permite uma produção simples e eficaz de fibras poliméricas que posteriormente podem ser adaptadas aos mais diversos objectivos a nível de regeneração de tecidos.

No contexto da instrumentação médica, a sutura é um elemento crucial em ambiente cirúrgico, reconhecida pela sua eficácia no fecho de tecido traumatizado. A sua função passa por aproximar as margens de um tecido, providenciando suporte durante o seu período de reparação. Apesar de existirem outras opções para o fecho de feridas (como agafos, adesivos ou colas) e dos avanços tecnológicos a nível de técnicas cirúrgicas, este dispositivo continua a ser largamente utilizado pela comunidade médica.

Desta forma, a presente tese tem como tema a utilização da electrofiação como um novo meio de produção de fios de sutura. Pretende-se obter fios multifilamentares coesos que, devido à organização estrutural que a técnica confere às fibras, dispensem o habitual entrançar dos filamentos. Assim, será possível produzir uma nova classe de suturas com um conjunto de características inédito. O principal objectivo é estabelecer uma configuração da técnica que permita a produção de forma rápida e contínua dos fios de sutura, de modo a que o fabrico dos mesmos possa ser futuramente realizado a uma escala industrial. Ao mesmo tempo, é crucial que o sistema de produção estabelecido permita um controlo minucioso de todos os passos do processo, de modo a garantir uma boa definição das características das fibras produzidas.

Face à finalidade desta tese, surgem assim alguns objectivos parciais a serem definidos:

- o desenvolvimento de um sistema de electrofiação que permita a recolha controlada dos fios produzidos;
- o controlo do calibre do fio através da configuração da técnica;
- o desenvolvimento de técnicas a fim de melhorar as propriedades mecânicas dos fios produzidos;
- o estudo da resistência e segurança dos nós dos fios de sutura.

No primeiro capítulo, a introdução, é efectuada a fundamentação teórica relativa a suturas médicas, diferentes configurações da técnica de electrofiação e tratamentos pós-produção.

Já no segundo capítulo, é feita uma descrição acerca dos materiais e métodos utilizados no desenvolvimento científico da tese. Assim, são descritos os materiais utilizados para a produção dos fios, a técnica de electrofiação utilizada, o método de produção dos fios e a sua caracterização morfológica, térmica e mecânica. Também são descritos os tratamentos pós-produção aplicados aos fios, assim como o método de estudo da resistência e segurança a nível do nó.

Em relação ao terceiro capítulo, são apresentados os resultados e respectivas discussões. A nível da técnica de electrofiação, são discutidos quais os melhores parâmetros de produção e a reprodutibilidade da técnica. A morfologia dos fios produzidos também é comentada, assim como a uniformidade dos seus diâmetros. Também é discutido o perfil térmico dos fios produzidos a partir de polímeros diferentes. Quanto à caracterização mecânica, são apresentados os parâmetros mecânicos obtidos para os fios produzidos, assim como para aqueles que sofreram tratamento térmico ou mecânico. É feita uma análise sobre o efeito do tratamento térmico e mecânico através dos resultados dos ensaios de tracção. Por fim, é comentada e avaliada a segurança e resistência dos nós efectuados nos fios de sutura produzidos.

Finalmente, o quarto capítulo apresenta as conclusões gerais sobre a presente tese e as perspectivas futuras em relação ao trabalho de investigação, incluindo sugestões dos próximos passos a fim de cumprir o objectivo final de produção de uma nova classe de suturas.

1 Introdução

1.1 Suturas

A sutura é uma componente crítica e fundamental do instrumental cirúrgico, utilizada na maioria das intervenções. Este material médico define-se como um dispositivo composto por um fio esterilizado de um determinado material, associado a uma agulha cirúrgica (Figura 1.1), que permite a penetração do tecido pelo fio. A sua função principal consiste em aproximar e segurar as margens de um tecido, que sofreu anteriormente uma separação física devido a uma cirurgia ou trauma. Assim, este dispositivo médico desempenha um papel crucial no processo de fecho de feridas, providenciando suporte aos tecidos e consequentemente facilitando o seu processo de reparação [1] [2].



Figura 1.1 – Exemplo de sutura cirúrgica – Ethilon. (Adaptado de [2])

1.1.1 Agulhas e Nós Cirúrgicos

Agulhas Cirúrgicas

A agulha cirúrgica é a componente da sutura que permite a passagem do fio através do tecido. Este elemento é normalmente constituído por ligas de aço inoxidável, o que lhe confere uma resistência elevada face à corrosão. Por forma a ter um bom desempenho na sua função cirúrgica uma agulha deve: possuir o menor diâmetro possível que permita a penetração da mesma no tecido sem dobrar; ser afiada o suficiente para atravessar o tecido com a mínima resistência; manter-se estável enquanto é segurada pelo porta-agulhas; e finalmente ser estéril e resistente à corrosão, de modo a minimizar as hipóteses de infecção [2] [3].

A anatomia de uma agulha cirúrgica divide-se em três partes distintas: a ponta, o corpo e o local de ligação com o fio de sutura, sendo este último muitas vezes designado como fundo ou olho (Figura 1.2).

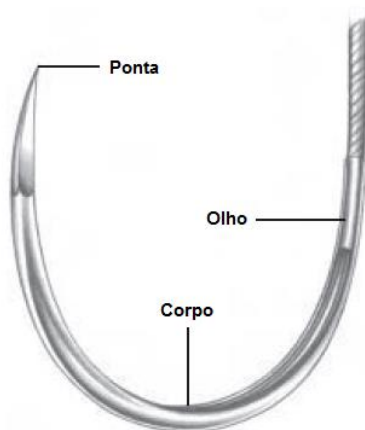


Figura 1.2 – Anatomia de uma agulha cirúrgica. (Adaptado de [4])

Nós Cirúrgicos

O nó cirúrgico é a zona mais instável e frágil de um fio de sutura. A sua função passa por manter de forma segura o trabalho cirúrgico efectuado com o fio, sem se desfazer ou cortar o tecido. Se o nó não for atado com força suficiente, não cumprirá a sua função. Por outro lado, se o laço ficar excessivamente apertado, poderá causar uma aposição exagerada das margens do tecido e originar necrose no local. Este elemento constitui a zona com maior densidade de material estranho para o corpo e consequentemente o seu volume vai influenciar directamente o grau de resposta inflamatória por parte do tecido circundante [2].

No âmbito cirúrgico, existem três tipos de nós mais comuns: o nó quadrado, o nó comum ou deslizante e o nó duplo ou de cirurgião.

O nó quadrado é efectuado em tecidos que não estão sob uma grande tensão e é composto por duas simples laçadas. A diferença entre ambas é que a direcção da volta efectuada é oposta: se na primeira laçada a porção de fio direita fica por cima da esquerda; na segunda laçada será a porção esquerda que se sobrepõe sobre a direita [5].

O nó comum ou deslizante – designado na língua inglesa por *granny's knot* – segue o mesmo princípio do nó quadrado, mas as duas laçadas são feitas na mesma direcção. Este procedimento resulta num nó muito pouco seguro e por isso raramente utilizado [5].

O nó de cirurgião (Figura 1.3) segue o mesmo procedimento que o nó quadrado, mas na primeira laçada são dadas duas voltas. Este tipo de nó apresenta a maior segurança, apesar do volume do mesmo ser também maior [5].

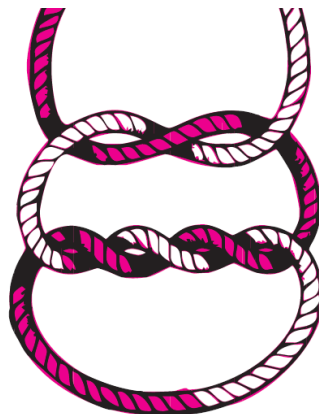


Figura 1.3 – Estrutura de um nó de cirurgião. (Adaptado de [5])

1.1.2 Parâmetros de Caracterização

A avaliação do desempenho de uma sutura é baseada nas suas propriedades físicas e mecânicas, nas características do seu manuseamento e no seu comportamento biológico.

Propriedades Físicas e Mecânicas

Diâmetro (Calibre): O calibre de uma sutura é normalmente determinado em milímetros e expresso de acordo as normas da USP, através de múltiplos zeros. Quanto maior o número de zeros, menor o diâmetro da sutura: por exemplo, uma sutura 6-0 é mais fina do que uma 4-0 do mesmo material. No que toca à selecção do calibre da sutura a utilizar, é recomendada a escolha do menor diâmetro, desde que esta opção ainda forneça uma tensão de rotura adequada à reparação do tecido [6].

Tensão de Rotura: A tensão de rotura é a tensão máxima observada antes de o material começar a partir. Este parâmetro define-se como o quociente entre a força aplicada e a área da secção transversal necessária para provocar a rotura do fio de sutura. Por sua vez, a tensão de rotura efectiva é uma medida adicional que determina a tensão de rotura do fio no qual foi efectuado um nó [6].

Coefficiente de Fricção: O coeficiente de fricção descreve a facilidade com que o fio de sutura passa através do tecido e está relacionado com o trauma que a passagem do fio causa no mesmo. Uma sutura com uma superfície mais suave possui um coeficiente de fricção menor e irá causar um menor trauma no tecido; em contrapartida quanto menor o coeficiente de fricção, maior a facilidade em um nó se desfazer [6].

Ligação Agulha-Fio: Força necessária para separar a agulha do fio de sutura [7].

Resistência e Segurança do Nó: A resistência do nó define-se como a força máxima necessária para provocar a rotura de um nó num fio de sutura. A segurança do nó descreve a maior ou menor facilidade em o nó se desfazer parcial ou completamente. Esta última depende directamente do coeficiente de fricção do material. Uma sutura com um elevado coeficiente de fricção possui uma boa segurança a nível do nó pois é a fricção entre as laçadas que não permite o desfazer do mesmo [2] [3].

Elasticidade: Esta propriedade é uma medida da capacidade que o material da sutura tem de retomar a sua forma e comprimento originais após ser aplicada uma deformação [8]. A elasticidade é uma característica desejável para um fio de sutura, pois permite que a sutura se alongue à medida que a ferida incha, e que depois retorne à sua forma à medida que o inchaço desaparece. Esta característica permite uma boa aposição dos tecidos durante a sua reparação. [9].

Plasticidade: A plasticidade de um material descreve a sua capacidade de se deformar e de manter permanentemente essa nova forma, mesmo após a aplicação da força de deformação cessar [8]. Ao contrário da elasticidade, esta propriedade não é de todo desejável: uma sutura com elevada plasticidade pode tornar-se demasiado folgada quando o inchaço do tecido traumatizado desaparecer, prejudicando a reparação do tecido e podendo levar à abertura da ferida [9].

Memória: A memória de um material de sutura define-se como a sua capacidade inerente de retomar ou manter a sua forma original. Esta propriedade está relacionada com o elasticidade, plasticidade e diâmetro do fio de sutura. A segurança de um nó será menor quanto maior for a memória do material da sutura, pois terá tendência a regressar à sua forma original [9].

Capilaridade e Absorção de Fluidos: A capilaridade define o grau de transporte de um fluido ao longo do comprimento da sutura, da extremidade do fio que está imersa até à extremidade seca. Esta característica é especialmente relevante quando há presença de bactérias, pois estas conseguem atravessar e alojar-se nos interstícios das fibras. Assim, uma maior capilaridade pode levar à persistência de uma infecção. Por sua vez, a absorção de fluidos representa a capacidade do material de absorver um fluido quando este está totalmente imerso. Embora esta característica seja diferente da capilaridade, também contribui para um maior risco de contaminação bacteriana e a sua propagação [3] [9].

Características do Manuseamento

A sutura deve ser manuseada de forma confortável e natural por parte do cirurgião. Parâmetros físicos como a plasticidade, elasticidade, memória e coeficiente de fricção influenciam a qualidade do manuseamento de um fio de sutura [3]. A pliabilidade é um termo subjectivo de manuseamento que avalia a facilidade de dobrar o fio (ou seja, a sua flexibilidade) para efectuar, por exemplo, um nó [8]. Suturas com uma memória significativa não são plíaveis, pelo que normalmente ter esta primeira propriedade resulta em más características de manuseamento.

Outras características relevantes no manuseamento de uma sutura passam pela elaboração do nó e o seu deslize, e ainda a passagem do fio pelo tecido. Todas estas estão relacionadas directamente com o coeficiente de fricção. Uma sutura com um coeficiente de fricção elevado vai ter tendência para arrastar o tecido durante a sua passagem e a dificuldade de efectuar o nó será maior; no entanto resultará numa maior segurança do mesmo [9].

Propriedades Biológicas

Qualquer material de sutura é reconhecido pelo nosso organismo como um corpo estranho e, por isso, irá desencadear uma resposta por parte do tecido, normalmente do tipo inflamatório. O grau desta resposta inflamatória define-se como a reacção do tecido. Esta última depende fortemente da quantidade e da origem do material da sutura utilizada. A biocompatibilidade é então uma característica desejável para o material, pois irá desencadear uma resposta inflamatória menor por parte do tecido. A absorção é outro parâmetro crucial, que reflecte a capacidade do organismo de degradar a sutura ao longo do tempo e resulta precisamente da reacção do mesmo à sutura [6].

Face aos parâmetros de caracterização descritos, uma sutura com um desempenho de excelência deve então possuir um diâmetro uniforme, uma elevada tensão de rotura, resistência e segurança a nível do nó; deve também possuir um comportamento de elevada elasticidade e reduzida plasticidade e efeito de memória. É também crucial que tenha boas características de manuseamento e que elicitte uma reacção mínima por parte do tecido, não permitindo, ao mesmo tempo, um meio propício ao desenvolvimento de bactérias. Além disso, não deve ser electrolítica, ferromagnética, alergénica e carcinogénica; e ainda deve ser economicamente acessível, fácil de esterilizar e também fácil de visualizar aquando a sua utilização [8] [10]. Além de todos estes requisitos, o desempenho de uma sutura também deve ser pautado por uma certa previsibilidade.

No entanto, nas múltiplas situações médicas em que uma sutura é aplicada e face às opções de mercado existentes, não existe nenhuma com um desempenho de excelência em todos os parâmetros de avaliação. De facto, hoje em dia ainda não existe um único tipo de sutura que possa ser utilizado para todo e qualquer fim. Assim, é sempre necessário um compromisso na sua selecção de acordo com vários factores associados ao paciente e também relacionados com o médico-cirurgião [2] [4].

1.1.3 Classificação de Suturas

As suturas são habitualmente classificadas de acordo com três características distintas: a origem (natural ou sintética), o perfil de absorção (absorvível ou não absorvível) e a construção da fibra (monofilamento ou multifilamento).

Quanto à origem, as suturas naturais são constituídas por fibras de origem animal (obtidas da submucosa intestinal ou da seda) ou fibras de origem vegetal (como, por exemplo, algodão ou linho). Na categoria das suturas sintéticas, estas são normalmente fabricadas a partir de uma grande variedade de polímeros, tais como: os poliésteres PET e PBT, a poliamida (nylon-6,6 e nylon-6), e o polipropileno – para suturas não-absorvíveis; o PGA, PLLA, PDO, PTMC e o PCL – para suturas absorvíveis. Não obstante, as suturas sintéticas também podem ser constituídas por metais, nomeadamente aço inoxidável [7]. A grande vantagem das suturas sintéticas é que desencadeiam uma reacção inflamatória muito menor do que as suturas naturais.

No que toca à absorção, define-se uma sutura como absorvível se esta perde a maior parte da sua tensão de rotura num período de 2 meses; caso se verifique uma manutenção significativa desta propriedade então designa-se a sutura como não-absorvível. O processo principal pelo qual uma sutura de origem natural sofre degradação é por via enzimática, enquanto para as de origem sintética é por hidrólise [2] [7].

Atentando à construção da fibra da sutura, pode-se classificar a mesma como multifilamento ou monofilamento. Uma sutura monofilamento é constituída apenas por uma única fibra, enquanto uma sutura multifilamento é constituída por várias fibras entrelaçadas entre si. As tabelas 1.1 e 1.2 descrevem algumas das principais suturas monofilamento e multifilamento (respectivamente) existentes no mercado.

Tabela 1.1 - Exemplos de suturas do tipo monofilamento existentes no mercado [6] [7] [10].

Designação	Origem	Material	Absorvível	Características Relevantes
<i>Caprosyn</i>	Sintética	PGA/PCL/ PTMC/PLLA	Sim	Absorção extremamente rápida
<i>Biosyn</i>	Sintética	PGA/PTMC /PDO	Sim	Reduzido trauma no tecido; segurança do nó baixa
<i>Ethilon</i>	Sintética	Nylon	Não	Reduzida capilaridade; mau manuseamento; elevada memória
<i>Maxon</i>	Sintética	PGA/PTMC	Sim	Reduzido trauma no tecido; manuseamento melhorado
<i>Monocryl</i>	Sintética	PGA/PCL	Sim	Uma das suturas absorvíveis mais forte; reduzida reacção do tecido
<i>PDS</i>	Sintética	PDO	Sim	Fraca segurança do nó; rígida; fraco manuseamento
<i>Prolene</i>	Sintética	Polipropileno	Não	Superfície suave; fraca segurança do nó; elevada memória

Tabela 1.2 - Exemplos de suturas do tipo multifilamento existentes no mercado [6] [7] [10].

Designação	Origem	Material	Absorvível	Características Relevantes
<i>Catgut</i>	Natural	Colagénio	Sim	Frequentemente revestida por sais de crómio devido a despoletar uma reacção inflamatória adversa
<i>Dexon</i>	Sintética	PGA	Sim	Sem revestimento possui um elevado coeficiente de fricção
<i>Mersilene</i>	Sintética	PET	Não	Elevado coeficiente de fricção; bom manuseamento; elevada tensão de rotura
<i>Mersilk</i>	Natural	Seda	Não	Excelente manuseamento; risco de infecção
<i>Vicryl</i>	Sintética	PGA/PLLA	Sim	Propriedades semelhantes a Dexon Versões com revestimento ou perfil de alta absorção

Atentando na dicotomia entre as suturas do tipo monofilamento e multifilamento, este primeiro tipo apresenta como vantagens uma reduzida capilaridade e uma superfície mais suave, o que proporciona um menor risco de infecção e um menor trauma para o tecido. Como desvantagens, as suturas do tipo monofilamento possuem um fraco manuseamento e segurança do nó.

Por seu lado, as suturas multifilamento gozam de melhores propriedades mecânicas e também de manuseamento, assim como uma maior segurança a nível do nó. Não obstante, apresentam um maior efeito de capilaridade e uma superfície mais rugosa, o que leva a um maior risco de infecção e um maior trauma no tecido.

Assim, as vantagens de um tipo de configuração são as desvantagens do outro e vice-versa. No encalço de um desempenho óptimo por parte da sutura, há então uma procura constante de tentar aliar todos os benefícios, tentando ao mesmo tempo minimizar as desvantagens destes dois tipos.

1.2 Electrofiação

No que toca ao processo de fabrico de suturas sintéticas poliméricas (que representam a grande maioria das suturas no mercado), a tecnologia de fiação por fusão – designada por extrusão - é a mais frequentemente utilizada [11].

Por sua vez, a electrofiação é uma técnica mais recente que permite a produção de uma forma simples e eficaz de fibras a uma micro ou nano-escala. Hoje em dia existem diversos tipos de montagens experimentais da electrofiação, que se dividem em duas grandes categorias: electrofiação com a utilização de agulha e sem agulha [12].

Dado que na presente tese se pretende aliar a electrofiação como um novo método para a produção de fios de sutura, apresenta-se de seguida o estado de arte desta técnica. Este irá focar-se na descrição de diferentes montagens experimentais da electrofiação, nas características das fibras produzidas e na produtividade do método.

1.2.1 Electrofiação com Agulha

O sistema convencional de electrofiação recorre a uma seringa associada a uma agulha metálica como fonte de solução polimérica. A seringa é normalmente colocada numa bomba infusora e a agulha é ligada a uma fonte de alta tensão. São vários os estudos que adoptam diferentes montagens, de acordo com as características pretendidas para as fibras electrofiadas.

Wang et al [13] estabeleceram um sistema de electrofiação para produzir fios de nanofibras poliméricas de modo contínuo, sendo que também foi induzido e avaliado o processo de agrupamento das fibras. A montagem experimental incluía um colector cilíndrico rotativo e uma agulha secundária, que permitiu atrair e induzir a agregação das nanofibras poliméricas num fio. A configuração permitiu a obtenção de um fio coeso com fibras parcialmente alinhadas, embora apresente uma produtividade baixa. Ainda com base nesta mesma configuração e também com o objectivo de um maior agrupamento das fibras, foi reportada a utilização de duas bobinas: uma como colector e outra com o mesmo objectivo de agregação das fibras [14].

Alguns autores já reportaram a utilização da técnica de electrofiação com o objectivo de produzir fios para utilização em suturas.

Weldon et al [15] desenvolveram nanofibras poliméricas de PLGA incorporadas com uma droga anestésica a fim de elaborar uma sutura não só com funções de suporte à ferida, mas também que providenciasse anestesia ao local da incisão. O sistema de electrofiação consistia numa agulha de metal ligada a uma fonte de tensão e um colector em forma de disco.

Hu et al [16] também desenvolveram suturas incorporadas com fármacos recorrendo a duas variantes da técnica de electrofiação. Na primeira, a solução polimérica é misturada com a solução contendo o fármaco e a mistura resultante é electrofiada. Na segunda configuração, são colocadas duas soluções diferentes em duas seringas independentes e posteriormente são juntas num injector co-axial. Desta última resultam fibras poliméricas com o fármaco encapsulado nas mesmas. O colector em ambas as configurações consiste num disco rotativo de metal, onde as nanofibras são depositadas na sua periferia. Estas últimas foram posteriormente recolhidas e entrançadas numa máquina própria, resultando finalmente em suturas do tipo multifilamento.

Mais recentemente também foram desenvolvidos fios de sutura incorporados com fármacos, mas recorrendo a uma montagem diferente de electrofiação, desenvolvida pelos próprios autores [17]. Neste estudo foram produzidos fios com um núcleo de fibras de PLLA, revestidas na periferia por fibras de PLGA incorporadas com o fármaco pretendido. Para a produção das fibras do núcleo utilizaram um sistema de electrofiação convencional, mas com uma inovação no colector, que consistia num conjunto de electródos de ponta em rotação. Após a colecção das fibras de PLLA, estas são puxadas e torcidas em direcção a uma bobina também em rotação. Este fio depois de processado é transferido de uma bobina circular em rotação para outra igual, enquanto fibras de PLGA são electrofiadas na periferia do mesmo, utilizando duas seringas e o mesmo tipo de colector. Com este tipo de processo obteve-se fios de sutura com boas propriedades mecânicas.

No âmbito de teses desenvolvidas na FCT-UNL, também já foram efetuados dois estudos com o objectivo de produzir fios de sutura pela técnica convencional de electrofiação. No entanto, os métodos utilizados para esse fim não são escaláveis para uma dimensão industrial, pois apresentavam uma taxa de produção reduzida e uma descontinuidade no processo [18] [19].

Em oposição à recolha de nanofibras em colectores sólidos, também pode ser utilizado um banho de água como meio para recolher de forma contínua as fibras electrofiadas [20] [21].

Por forma a aumentar a taxa de produção da técnica de electrofiação, pode ser utilizada uma configuração com duas agulhas. A técnica de dupla electrofiação utiliza duas agulhas com cargas opostas, não necessitando assim de um colector ligado à terra.

Pan et al [22] reportaram a utilização da técnica de dupla electrofiação para a produção de nanofibras. Quando os jactos de ambas as agulhas se encontram, as cargas anulam-se. Forma-se uma zona de acumulação de fibras e de seguida, estas são recolhidas num cilindro rotativo que permite o seu alinhamento e a formação e alongação do fio. Este processo permite uma produção de fibras de modo contínuo. A Figura 1.4 ilustra a configuração descrita.

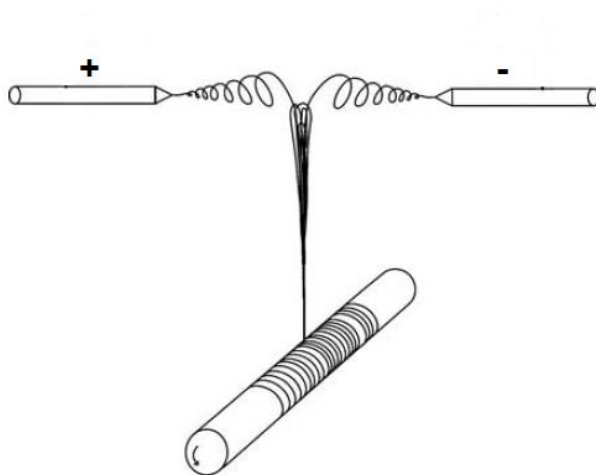


Figura 1.4 - Esquemático da montagem experimental do sistema de dupla electrofiação.

(Adaptado de [22])

Utilizando a mesma configuração, esta técnica pode ter diferentes variantes no que toca à forma e disposição da componente que recolhe as fibras.

Memarian et al [23] recolheram as fibras produzidas através de um cilindro rotativo colocado verticalmente no meio das duas agulhas. De seguida, estas eram recolhidas por outra unidade cilíndrica rotativa horizontal, inculida de recolher e torcer os fios produzidos. Estes últimos apresentaram uma morfologia de fibras parcialmente alinhadas. A desvantagem do método reside na sua produtividade insuficiente, devido à utilização de um caudal de apenas 0,2ml/h.

Também já foi reportada a utilização desta mesma técnica, mas com um colector em forma de disco rotativo. As fibras são produzidas da mesma forma e posteriormente colectadas na base do disco, sendo simultaneamente torcidas por este [24].

Ali et al [25] também adaptaram o sistema de colecção deste tipo de configuração, utilizando um colector metálico em forma de funil. As fibras produzidas pelas agulhas são colectadas no funil em forma de teia cónica. A extremidade desta teia de nanofibras é puxada em direcção a um cilindro rotativo, que vai envolvendo o fio na sua estrutura, funcionando como unidade de torção.

1.2.2 Electrofiação sem Agulha

A principal desvantagem associada aos sistemas de electrofiação que recorrem à agulha como fonte de solução consiste na sua baixa taxa de produção. Uma agulha emite uma pequena quantidade de solução, o que torna claro a existência de algumas dificuldades em produzir fibras para fins industriais. E mesmo utilizando um sistema com múltiplas agulhas, seria necessário um grande espaço para instalar a montagem total. Face a esta dificuldade, surgiu um novo modo de electrofiação que não recorre à agulha como fonte de solução e que se revela promissor devido à possibilidade de produzir nanofibras a uma grande escala. Em substituição da agulha são utilizados outros injectores, que se podem classificar como rotativos ou estacionários [26].

A técnica de electrofiação sem agulha começou a alcançar algum reconhecimento quando surgiu o sistema *Nanospider* (Figura 1.5). Este último utiliza como fonte de solução polimérica um rolo metálico rotativo que está parcialmente submerso na mesma. Devido ao campo eléctrico aplicado, são formados pequenos picos de solução na superfície. Estes picos de solução intensificam-se, são estirados e resultam em fibras. O colector consiste num tapete rolante, permitindo a recolha contínua das fibras resultantes e garantindo que existe uma nova área de deposição para as seguintes fibras produzidas. O sistema demonstra assim a seu potencial em produzir nanofibras de uma forma contínua e a uma taxa de produção elevada [27].

Baseados na técnica acima descrita, surgiram vários estudos que introduziram variantes no método a nível do injector e do colector.

Foi reportada a utilização de cilindros de aço inoxidável para a geração e colecção das fibras electrofiadas; embora neste estudo se tenham produzido membranas e não fios [28]. Utilizando o mesmo tipo de colector, Wang et al [29] produziram nanofibras através de uma bobina de cobre em espiral, obtendo uma estrutura fibrosa interconectada.

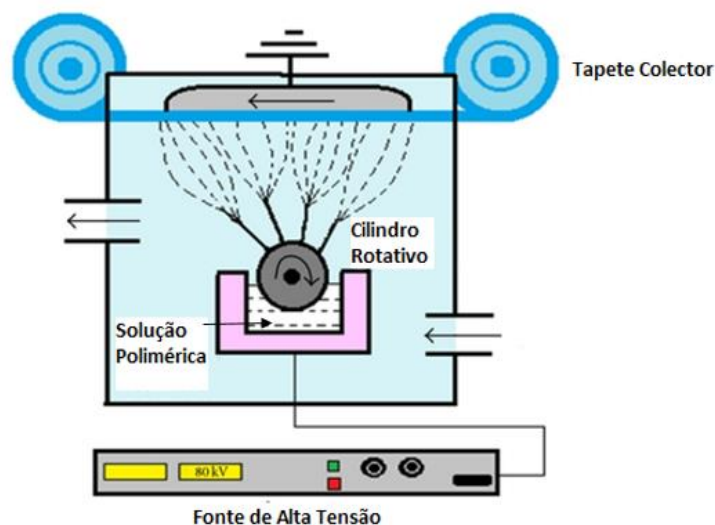


Figura 1.5 – Sistema de electrofição *Nanospider*. (Adaptado de [27])

Outros autores utilizaram um rolamento em rotação como fonte de solução polimérica [30]. Uma variante desta montagem é que a solução se situa num reservatório à parte, sendo transportada e depositada para o rolamento através de um sistema distribuidor. Também já foi reportada a utilização de uma geometria cónica para a produção de fibras [31].

A fim de produzir fios compósitos, outros autores adaptaram o colector do sistema de electrofição, que permitiu incorporar as fibras noutra estrutura previamente produzida [32]. Esta última era composta por um fio polimérico anexado a um arame de aço inoxidável rotativo que, iniciado o processo de electrofição, recolhia as fibras.

Adicionalmente, existem estudos que comparam diferentes geometrias a nível do injector, sendo que já foram estudadas as formas esférica, cilíndrica, disco e bobina [33] [34].

Finalmente, o método *Corona-electrospinning* [35] surgiu como um novo sistema de electrofição tendo por base o *Nanospider*. Neste novo processo patenteado, a novidade reside no facto de o sistema ser continuamente abastecido de solução através de uma goteira.

1.3 Tratamentos Pós-Produção

Apesar das vantagens associadas a materiais produzidos por electrofiação, muitas vezes estes apresentam uma falta de estabilidade estrutural, o que se traduz em fracas propriedades físicas e mecânicas. Esta característica desvantajosa é normalmente justificada pela escassa existência de interconexão entre fibras (fraca coesão) e pela falta de ordem molecular na fibra [36]. A fim de melhorar as propriedades mecânicas e permitir que os materiais electrofiados possam ser utilizados para um maior número de aplicações, podem-se definir duas estratégias: alterações a nível da montagem e metodologia da técnica de electrofiação; ou a aplicação de um tratamento ao material após o seu processo de produção.

Na indústria têxtil, este tipo de tratamentos pós-produção é aplicado frequentemente aos filamentos fibrosos por forma a estabilizar as suas dimensões (sobretudo o diâmetro) e melhorar o seu desempenho mecânico. Quanto ao tipo de tratamentos pós-produção, estes podem ser de natureza térmica, mecânica ou uma junção das duas.

Tratamentos Térmicos

Num tratamento térmico, o material é submetido a uma temperatura próxima da fusão do(s) polímero(s) que o compõem durante um determinado período de tempo. Com este método visa-se o aumento das ligações entre as fibras poliméricas através da sua fusão parcial, melhorando assim a coesão do material e as suas propriedades mecânicas.

You et al [37] produziram matrizes de PLA e submeteram-nas a uma temperatura de 180°C por diferentes períodos de tempo. Para o menor tempo aplicado (15 minutos) verificaram-se as melhores propriedades mecânicas, nomeadamente a nível da tensão e deformação à rotura. Para tempos superiores, verificou-se um aumento das ligações entre fibras, acompanhado de um ligeiro aumento do diâmetro das mesmas devido a uma fusão parcial nas suas superfícies.

Noutro estudo, também se investigou a possibilidade de melhorar as propriedades biomecânicas de uma matriz de PCL através do aumento da conexão entre as fibras [38]. Os autores estudaram a influência de temperaturas entre os 54°C a 60°C, durante 30 minutos. Verificou-se que é no intervalo de 54°C a 55°C que se regista uma maior ligação entre fibras sem se verificar uma fusão total. Quanto às propriedades mecânicas, os autores registaram um aumento significativo na tensão e deformação no momento de rotura após o tratamento térmico.

O tratamento térmico pode ser aplicado a materiais constituídos por diferentes polímeros. Já foi reportado um tratamento térmico a 60°C a matrizes poliméricas de PCL e PLA. Mais uma vez, as modificações morfológicas a nível das fibras foram responsáveis pela melhoria das propriedades mecânicas [39].

Assim, num tratamento térmico é importante determinar qual a temperatura ideal para atingir o objectivo de melhoria das propriedades mecânicas; mas também é necessário discernir qual o tempo adequado para o aquecimento e por vezes o próprio método do tratamento.

Zhang et al [40] estudaram o efeito do tempo, temperatura e método de aquecimento nas propriedades mecânicas de membranas de PSU. Os autores concluíram que o método de aquecimento com maior sucesso consiste em esticar ligeiramente o material durante o tratamento, pois permite a obtenção de uma membrana mais compacta, suave e sem uma redução apreciável do seu tamanho.

De uma perspectiva industrial, esta abordagem pode ser integrada no sistema de produção, garantindo assim uma maior continuidade no processo. Dabirian et al [24] estabeleceram uma montagem experimental com uma unidade de aquecimento incluída. Após a produção do fio por electrofição este era transportado até a uma estrutura anelar, que sujeitava o material a uma temperatura elevada.

Tratamentos Mecânicos

As propriedades mecânicas de um material electrofiado também podem ser melhoradas através da aplicação de tratamentos de natureza mecânica, que podem basear-se no estiramento/tracção, torção e/ou enrolamento das fibras.

Zhou et al [41] aplicaram um tratamento de carga cíclica a têxteis compósitos. Este tratamento mecânico consiste na aplicação repetitiva de uma determinada tensão ao material (provocando assim um estiramento do mesmo), onde o valor da tensão aplicada e o número de ciclos são parâmetros cruciais. Os autores registaram um aumento do módulo de Young e da tensão de rotura.

A utilização da técnica de torção também já demonstrou influenciar as propriedades mecânicas para fios electrofiados. Num estudo, procedeu-se à torção de nanofibras electrofiadas através de um colectador rotativo que vai enrolando as fibras num fio [25]. Concluiu-se que o nível de torção do fio influencia as suas propriedades mecânicas, nomeadamente a nível da tensão e deformação à rotura.

Outros autores desenvolveram a sua própria máquina de torção e enrolamento, incorporada no sistema de electrofiação utilizado [42]. Após a produção das nanofibras, estas foram enroladas primeiramente por um aparelho rotativo. A fim de processar os filamentos de nanofibras, estes foram desenrolados por um sistema de tear, encarregado de transportar múltiplos filamentos que posteriormente são entrançados num fio. Este último ainda sofre a acção de um sistema de torção. Verificou-se que as propriedades mecânicas melhoraram a nível da tensão de rotura, deformação à rotura e módulo de Young.

Tratamentos Térmicos e Mecânicos

Uma estratégia frequentemente adoptada consiste na incorporação destes dois tipos de tratamento, por forma a beneficiar das melhorias a nível das propriedades mecânicas que ambos conferem.

Hu et al [16] aplicaram um tratamento de pós-produção através de um aparelho por eles criado que aliava o estiramento e torção dos filamentos a um aquecimento de 50°C. Este tratamento visava eliminar tensões internas e uniformizar as propriedades mecânicas. Posteriormente, os filamentos nanofibrosos foram entrançados numa máquina própria, produzindo assim fios multifilamentares coesos.

Noutro estudo, fios poliméricos de PAN foram submetidos a um estiramento uniaxial combinado com um tratamento térmico [43]. Os resultados indicaram que os fios submetidos ao processo apresentavam um maior alinhamento das fibras, um maior grau de cristalinidade e uma maior orientação molecular, o que resultou num aumento considerável das propriedades mecânicas, nomeadamente a nível da tensão de rotura e módulo de Young.

Já foi também reportado a utilização de um sistema de estiramento e enrolamento onde o fio é passado por diferentes rolamentos rotativos, a uma determinada velocidade e tensão. A este sistema mecânico foi anexada uma zona de aquecimento, constituída por um cilindro com uma resistência. Este processo permitiu um aumento da força e rigidez dos fios produzidos [44].

Ainda neste contexto, Zong et al [45] submeteram membranas poliméricas electrofiadas à acção de uma máquina de tracção com uma câmara de aquecimento personalizada. O estiramento foi efectuado a uma velocidade constante e definiram-se diferentes extensões, a fim de averiguar a sua influência no desempenho mecânico das membranas. A combinação destes dois processos revelou uma maior orientação molecular e uma maior tensão de rotura

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

De seguida são apresentados os diferentes materiais poliméricos que foram utilizados ao longo do trabalho científico, nomeadamente na produção de fios de sutura pela técnica de electrofiação.

2.1.1 Policaprolactona

A policaprolactona (PCL) é um polímero sintético e de cadeia linear que pertence à classe dos poliésteres alifáticos. A sua síntese pode ser efectuada de duas formas: através da policondensação de um ácido carboxílico ou através da polimerização pela abertura do anel do monómero ϵ -caprolactona [46].

Do ponto de vista estrutural, a PCL é um polímero semicristalino e apresenta uma temperatura de fusão relativamente baixa, entre os 56°C e 65°C; adicionalmente, a sua temperatura de transição vítrea situa-se entre os -65°C a -60°C [46]. Estes valores de temperatura dependem do grau de cristalinidade do polímero, o qual, por sua vez, depende da massa molecular do mesmo. O processamento do material – através, por exemplo, da técnica de electrofiação – também pode ter influência (embora muito menor) na cristalinidade [47].

Quanto à solubilidade, a PCL é solúvel numa ampla gama de solventes orgânicos e apresenta ainda como vantagem o facto de ser miscível com outros polímeros em solução [48].

A degradação da PCL em meio biológico ocorre por hidrólise das suas ligações éster. Devido à sua natureza semicristalina e hidrofóbica, este polímero exhibe uma taxa de degradação bastante lenta, podendo ir de muitos meses a alguns anos [47] [48].

Quanto às suas propriedades mecânicas, a policaprolactona apresenta uma baixa tensão de rotura, mas uma deformação à rotura bastante elevada [49].

Devido às suas propriedades mecânicas, elevada solubilidade e miscibilidade com outros polímeros, baixa temperatura de fusão, biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixo custo de produção, este polímero suscita um elevado interesse em diferentes áreas de investigação, sendo uma delas a Engenharia de Tecidos. Além disso, é um material aprovado pelo FDA. Em termos clínicos, a PCL já foi utilizada em sistemas de libertação prolongada de fármacos e também como material para suturas médicas [46] [47].

2.1.2 Poli (ácido láctico-co-glicólico) 85:15

O poli (ácido láctico-co-glicólico) – PLGA – é um copolímero sintético e linear que pode conter diferentes proporções dos seus monómeros constituintes: o poli (ácido láctico) (PLA) e o poli (ácido glicólico) (PGA). As formas do PLGA são normalmente identificadas de acordo com esta proporção. No caso do PLGA 85:15, esta nomenclatura identifica um copolímero com uma constituição de 85% de PLA e 15% de PGA [50].

A síntese deste polímero pode ser efectuada através de diferentes mecanismos: policondensação dos monómeros PLA e PGA, polimerização com abertura de anel do PLA com PGA (com a utilização de um catalisador metálico) ou polimerização enzimática [50].

A cristalinidade deste polímero depende da composição estereoquímica e da proporção entre os monómeros. Para a forma (D, L) o polímero é considerado amorfo com uma constituição de 0 a 75% de PGA; para a forma L o polímero é amorfo com uma composição de 25% a 75% de PGA [51].

A degradação do PLGA ocorre via hidrólise das suas ligações éster. Um copolímero PLGA com um conteúdo elevado em PLA é menos hidrofílico, pelo que absorve menos água e por isso degrada-se mais lentamente. No caso do PLGA 85:15, este possui um tempo de degradação de 5 a 6 meses. Após a degradação, surgem dois produtos resultantes: os monómeros ácido láctico e ácido glicólico [51].

A temperatura de transição vítrea de todas as formas de PLGA encontra-se acima da temperatura fisiológica de 37°C. Assim, possuem uma estrutura de cadeia rígida, o que lhes confere uma resistência mecânica significativa. As propriedades físicas do PLGA demonstram ser dependentes da massa molecular inicial, da razão entre PLA e PGA, exposição à água e temperatura de armazenamento [52].

Sendo um polímero biodegradável e biocompatível com propriedades ajustáveis e aprovado pelo FDA para utilização em humanos, o PLGA é utilizado em diversas áreas biomédicas, como fabrico de suturas e aparelhos ortopédicos e ainda sistemas de libertação de fármacos. Nesta última área, é considerado um dos melhores biomateriais. Especificamente para o PLGA 85:15, este copolímero é utilizado em âncoras de sutura, e em parafusos e agrafos em aparelhos de fixação ortopédica [51].

2.2 Electrofiação

A electrofiação é um processo que recorre a um campo eléctrico para a produção de fibras de um determinado material a uma micro ou nano-escala. Esta técnica possui algumas vantagens únicas como uma elevada razão área superficial/volume e uma porosidade elevada e ajustável das estruturas electrofiadas; e ainda a versatilidade para produzir estruturas numa variedade enorme de tamanhos e formas. O facto de produzir fibras de uma forma contínua com um diâmetro bastante reduzido; ser aplicável a uma vasta gama de materiais (incluindo inúmeros polímeros de origem sintética e natural); e ainda de ser um processo de baixo custo e alto rendimento, tornam a electrofiação uma técnica apelativa não só na área de investigação científica, mas também em aplicações industriais [53] [54].

Numa montagem típica da técnica de electrofiação existem três componentes principais necessários para o processo: uma fonte de alta tensão, uma bomba infusora onde é colocada uma seringa acoplada a uma agulha metálica (contendo a solução polimérica) e um colector (rotativo ou estático) separado a uma determinada distância e ligado à terra. Um dos eléctrodos proveniente da fonte de alta tensão é fixado na agulha metálica, a fim de lhe aplicar uma tensão eléctrica [54].

A Figura 2.1 apresenta um esquema deste sistema convencional de electrofiação acima descrito, onde é apresentado um colector do tipo plano.

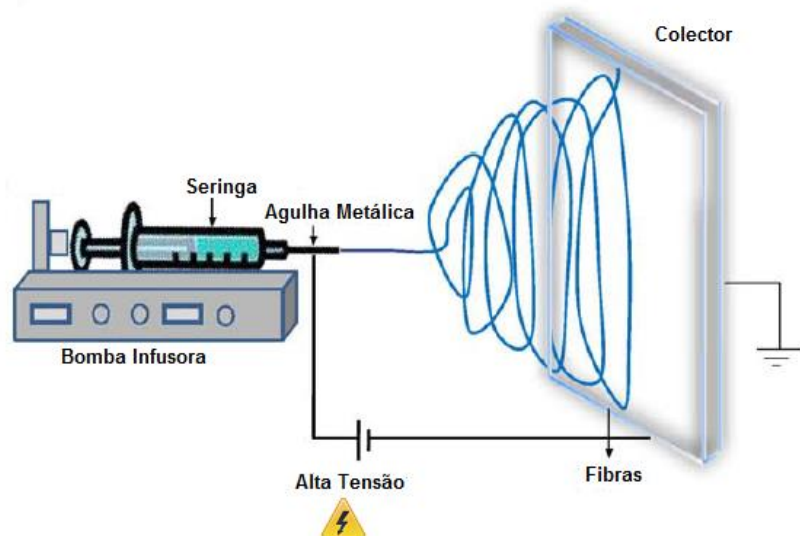


Figura 2.1 - Esquema de uma montagem típica da técnica de electrofiação.
(Adaptado de [55])

Quando é aplicada uma alta tensão à agulha, a superfície da gota de solução (que se encontra na ponta da agulha) é carregada electricamente. Como resultado, esta fica sujeita a dois tipos de forças: uma repulsão electrostática entre as cargas da sua superfície e a força de Coulomb aplicada pelo campo eléctrico externo. Devido a estas interações electrostáticas, a gota de solução toma uma forma particular designada por cone de *Taylor*. Quando o campo eléctrico atinge uma determinada intensidade, as forças electrostáticas sobrepõem-se à tensão superficial da gota e é formado um jacto de solução que vai ao encontro do colector. Antes de chegar ao colector, o jacto carregado electricamente sofre um estiramento. Simultaneamente o solvente vai-se evaporando, levando finalmente à formação de fibras no colector [53] [54].

Embora relativamente simples, este processo é regulado e influenciado por muitos parâmetros, nomeadamente a nível da solução, do processo e ainda das condições ambientais. Todos estes parâmetros influenciam fortemente a morfologia das fibras electrofiadas e é através da sua manipulação que se consegue obter o tipo de estrutura fibrosa pretendida.

A nível de propriedades da solução destacam-se a viscosidade, a tensão superficial e a condutividade. Para que o processo de electrofiação ocorra, é necessário que a solução seja suficientemente viscosa. Adicionalmente, uma tensão superficial elevada a nível da solução leva à formação de contas nas fibras. Finalmente, uma solução com uma maior condutividade leva à formação de fibras com um menor diâmetro [55].

Quanto aos parâmetros inerentes ao processo, destacam-se a tensão eléctrica aplicada, o caudal, e a distância do colector até à ponta da agulha. De um modo geral, uma maior tensão causa um maior estiramento do jacto de solução e consequentemente as fibras produzidas apresentam um menor diâmetro. Por sua vez, um menor caudal levará à produção de fibras com um menor diâmetro. Por último, menores distâncias da agulha ao colector levam a um menor tempo de voo e uma maior intensidade do campo, o que pode resultar numa evaporação incompleta do solvente e consequentemente serem produzidas fibras com pontos de junção entre elas [55].

Para os parâmetros ambientais, destacam-se a temperatura e humidade relativa. A temperatura afecta directamente propriedades da solução (como a viscosidade) e a taxa de evaporação do solvente. Um aumento de temperatura leva a uma diminuição da viscosidade. Por outro lado, um aumento na humidade relativa provoca uma diminuição na taxa de evaporação dos solventes de base aquosa.

A montagem utilizada para o desenvolvimento deste trabalho científico – dupla electrofiação - é baseada nos princípios físicos descritos anteriormente, embora o processo em si contenha algumas variantes. Na dupla electrofiação, são utilizadas duas seringas associadas a agulhas metálicas, que por sua vez são ligadas à alta tensão. Uma delas é carregada positivamente e outra negativamente. Quando a tensão eléctrica é aplicada, o processo que leva à formação dos dois jactos é igual ao descrito anteriormente. No entanto, os dois jactos são estirados em sentidos opostos, acabando por se encontrar a meio caminho. Quando se dá este encontro, as cargas anulam-se e dá-se a formação de um filamento que pode ser encaminhado para uma unidade de recolha. É ainda de salientar que neste tipo de montagem não é necessária a existência de um colector ligado à terra. Além disso, o parâmetro do processo relacionado com a distância passa a ser relativo à distância entre as duas agulhas.

2.2.1 Soluções para Electrofiação

Com o objectivo de produzir fios constituídos por fibras poliméricas, prepararam-se dois tipos principais de soluções:

- solução de PCL a 20% em ácido acético glacial;
- solução de PLGA (85:15) a 10% numa mistura THF: DMF numa proporção de 1:1.

As concentrações indicadas são em massa, ou seja, referem-se à percentagem de massa do polímero em relação à massa total da solução.

Numa fase posterior do trabalho, utilizaram-se mais duas soluções poliméricas a fim de testar a montagem de electrofiação estabelecida e provar que podem ser utilizadas diferentes soluções para a produção dos fios. Assim, estas duas soluções adicionais foram apenas utilizadas uma só vez para este conceito de prova específico. Preparou-se uma solução de Nylon 6,6 a 20% em ácido fórmico e outra de 1,8% de quitosano com 0,4% de PEO dissolvidos em ácido acético e água numa proporção mássica de 9:1.

A Tabela 2.1 apresenta todos os polímeros e solventes utilizados para a preparação das soluções referidas, indicando a respectiva massa molecular e fornecedor do material.

Tabela 2.1 – Polímeros e respectivos solventes utilizados para a elaboração das soluções.

Material	Massa Molecular [g/mol]	Fornecedor
PCL	70 000 – 90 000	Sigma Aldrich
Ácido Acético Glacial	60,05	Scharlau
PLGA (85:15)	desconhecido	Purac Biomaterials
THF	72,11	Carlo Erba Reagents
DMF	73,09	Sigma Aldrich
Nylon 6,6	262,35	Sigma Aldrich
Ácido Fórmico	46,03	Fluka
Quitosano	500 000	Cognis S
PEO	2 000 000	Sigma Aldrich

No caso da solução de PCL, verificou-se que o método de agitação magnética não era suficiente para conseguir dissolver o polímero: a solução apresentava ainda umas porções de PCL não dissolvidas. Assim, esta foi colocada em banho na máquina de ultrassons (da marca *Eumax*®, modelo UD100SH-3L) durante 30 minutos.

2.2.2 Montagem Experimental

Numa fase inicial do trabalho, foi testada uma montagem experimental de electrofiação baseada no sistema convencional descrito no início desta secção (Figura 2.1). Esta tinha como objectivo testar o processo de electrofiação com a aplicação de uma tensão negativa.

Mais tarde, foi estabelecida a montagem experimental principal - baseada no sistema de dupla electrofiação - a partir da qual foram produzidos os fios de sutura.

Como prova de conceito foi ainda testado um sistema de electrofiação que duplicou a montagem acima referida, visando estudar a capacidade de multiplicação do sistema a fim de aumentar a sua taxa de produção.

De seguida é apresentada uma descrição detalhada destes sistemas de electrofiação.

Sistema de Electrofiação com Tensão Negativa

Com o objectivo futuro de estabelecer uma montagem de dupla electrofiação, foi necessário em primeiro lugar testar uma montagem com a aplicação de uma tensão negativa, a fim de verificar se o processo de electrofiação demonstra o mesmo comportamento e se a morfologia das fibras é afectada de uma forma similar. Para esta montagem experimental preliminar utilizou-se uma bomba injectora (da *Chemyx*®, modelo Fusion 100), onde foi colocada uma seringa de plástico de 10 mL (com um diâmetro interno de 15,89 mm) contendo uma solução polimérica de PCL. À seringa foi anexada uma agulha metálica de calibre 23G, que por sua vez foi ligada a fonte de alta tensão negativa (da marca Wallis®) através de um crocodilo. Utilizou-se um colector plano estático (que consiste numa chapa metálica de 20 por 20 cm) que se encontra a uma distância variável da agulha e está ligado à terra. Este colector foi revestido com uma folha de alumínio e ainda foi anexada uma lâmina de vidro ao mesmo, por forma a recolher as fibras electrofiadas em dois tipos de suporte diferentes. A Figura 2.2 ilustra a montagem descrita.

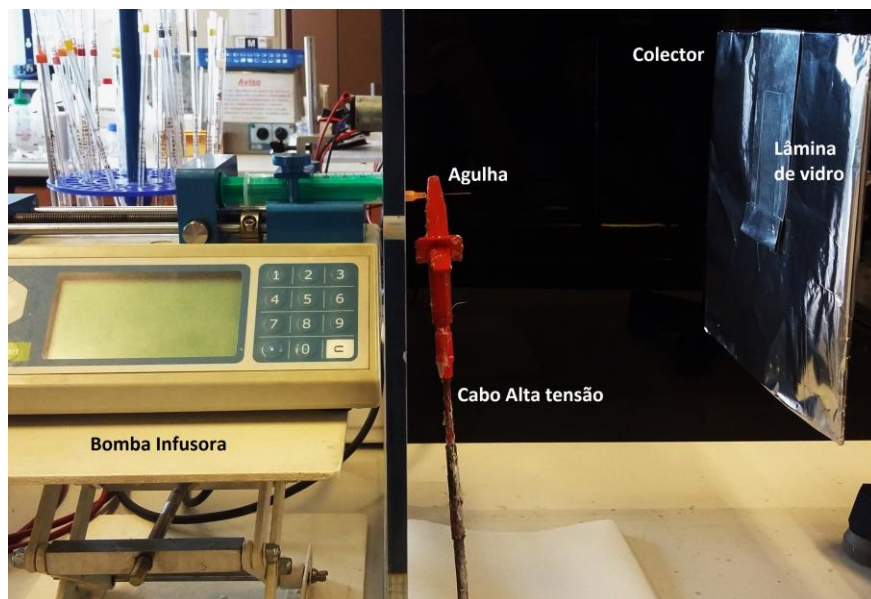


Figura 2.2 – Montagem experimental do sistema típico de electrofiação para o estudo da aplicação de uma tensão negativa.

Nesta montagem, foram variados os parâmetros de produção do processo (tensão aplicada, caudal e distância da agulha ao colector) a fim de observar a sua influência na morfologia das fibras. As fibras recolhidas para cada condição foram observadas ao microscópio óptico da marca VWR® equipado com uma câmara VisiCam® 3.0 e simultaneamente, no início deste estudo, também no microscópio óptico Nikon Eclipse LV100®.

Sistema de Dupla Electrofiação

Com o propósito de produzir fios de sutura, configurou-se um sistema de electrofiação baseado na montagem de dupla electrofiação. Este é constituído por duas bombas infusoras (uma da *New Era Pump Systems*®, modelo NE-300 e outra da *Chemyx*®, modelo Fusion 100). Em cada bomba foi posicionada uma seringa de 10 mL contendo uma solução polimérica de PCL ou de PLGA, onde foi acoplada uma agulha de calibre 23G (no caso de utilização da solução polimérica de PCL) ou de calibre de 22G (para a solução de PLGA). Em cada agulha foi colocado um pedaço rectangular dobrado de folha de alumínio por forma a orientar as linhas do campo eléctrico em direcção oposta.

As bombas foram posicionadas uma à frente da outra (de modo a garantir o encontro dos jactos de solução polimérica) a uma distância variável e com as pontas das agulhas metálicas alinhadas. Cada agulha foi ligada à alta tensão através de um crocodilo acoplado ao pedaço de alumínio que está na agulha. A fonte de tensão negativa é da Wallis®, enquanto a fonte de tensão positiva é da iseg®. Finalmente, foi utilizada uma unidade de recolha das fibras, que consiste numa vara metálica com um cilindro de teflon com 5 cm de diâmetro ligada a um pequeno motor DC. Esta unidade foi colocada a cerca de 30 cm de distância da linha onde estão posicionadas as duas agulhas. A Figura 2.3 ilustra a montagem experimental descrita.

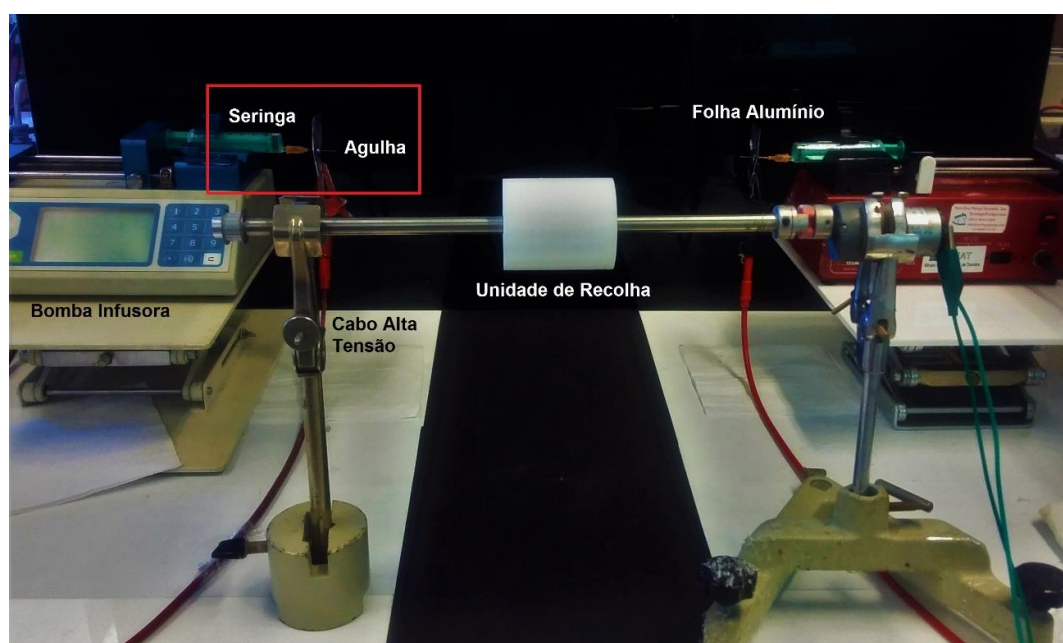


Figura 2.3 – Montagem experimental do sistema de dupla electrofiação.

Por sua vez, a Figura 2.4 ilustra a área destacada a vermelho da Figura 2.3, que representa o conjunto da seringa com a agulha e a folha de alumínio.

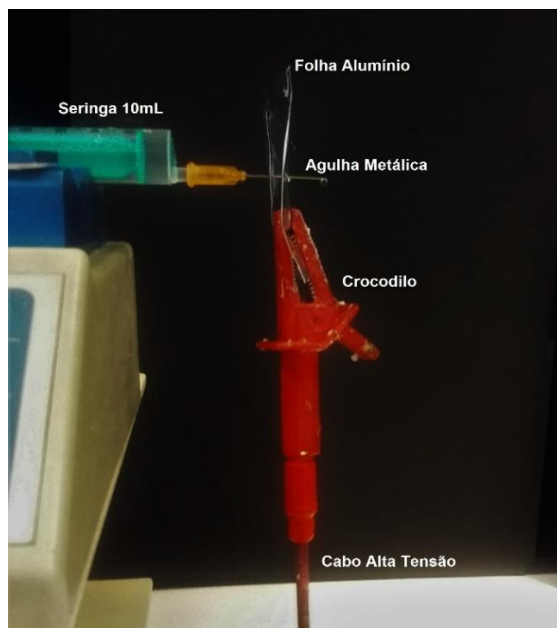


Figura 2.4 - Parte da montagem experimental de dupla electrofiação correspondente ao conjunto da seringa com a agulha metálica e a folha de alumínio.

Estabelecida a montagem, foram testados os diferentes parâmetros de produção do sistema. Assim, variou-se o caudal, a tensão e a distância entre agulhas, a fim de estudar a sua influência na estabilidade do processo em geral e na formação do filamento fibroso.

Sistema Múltiplo da Dupla Electrofiação

A fim de averiguar a extensibilidade do sistema de electrofiação anterior, duplicou-se a sua montagem experimental. Assim, foram utilizadas quatro bombas infusoras posicionadas aos pares, como ilustra a Figura 2.5. Para polarizar as agulhas adicionais foi colocado um cabo adicional em cada lado da montagem, a ligar os dois pedaços de alumínio. A unidade de recolha das fibras utilizada foi a mesma descrita na montagem anterior.

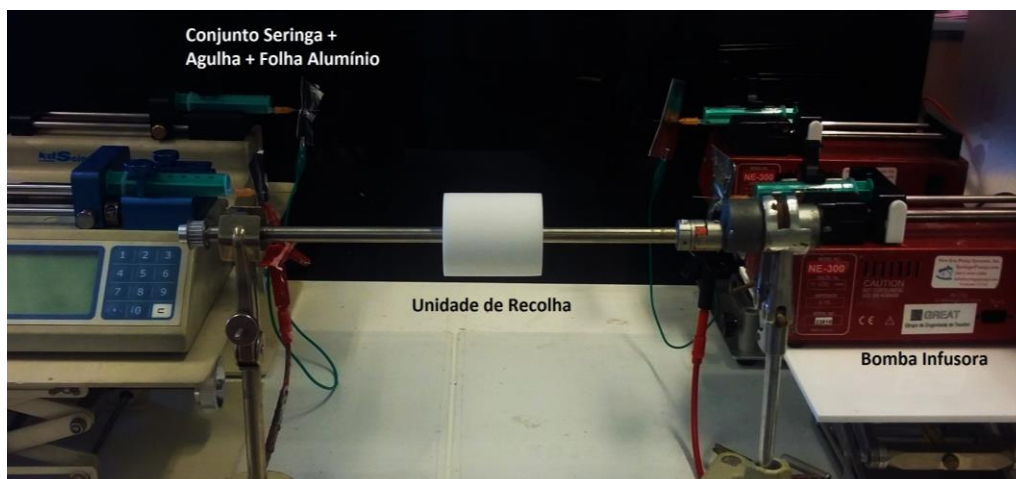


Figura 2.5 – Montagem experimental do sistema múltiplo de dupla electrofiação.

2.2.3 Produção dos Fios

Após a aplicação simultânea de ambas as tensões negativa e positiva, são formados dois jactos de solução polimérica que vão ao encontro um do outro. Quando esta junção se dá, é formado um filamento que é direccionado até à unidade de recolha, que já se encontra em rotação. O filamento começa assim a ser continuamente enrolado na zona do cilindro durante um determinado período de tempo. Na parte final do processo de formação do fio, o procedimento resume-se a arrastar e unir manualmente os filamentos depositados no cilindro numa direcção, resultando num único fio mais espesso de forma circular (ver Figura 2.6). O passo final consiste em cortar esse fio.

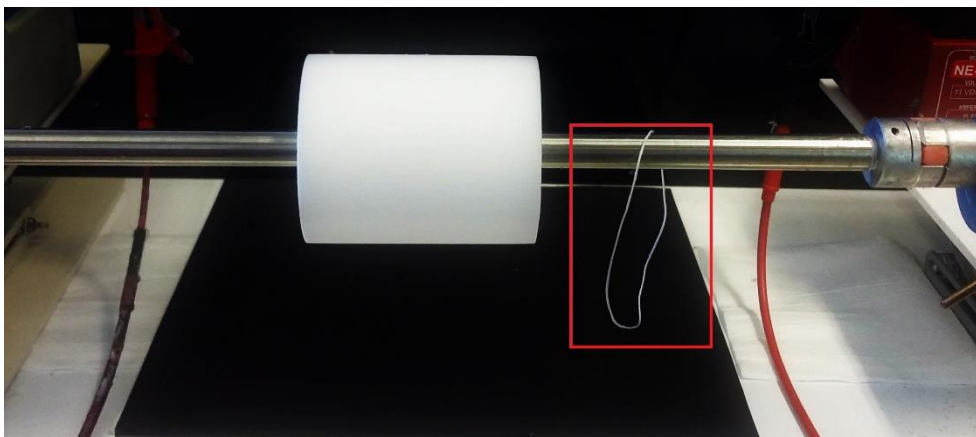


Figura 2.6 - Fio de sutura produzido após o processo de electrofiação e procedimento manual.

2.3 Caracterização Morfológica e Térmica dos Fios de Sutura

Após a produção dos fios pela técnica de dupla electrofiação, estes foram caracterizados morfolologicamente através da técnica de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e as suas propriedades térmicas foram analisadas através da Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC). Além disso, procedeu-se à medição dos seus diâmetros com recurso a ferramentas de imagem.

2.3.1 Medição dos Diâmetros

A fim de determinar o diâmetro de cada fio produzido, colocou-se o mesmo numa lâmina de vidro e observou-se ao microscópio óptico (marca VWR®, equipado com uma câmara VisiCam® 3.0). Após uma observação ao longo de todo o comprimento do fio numa ampliação total de 40x, seleccionou-se uma porção do mesmo que fosse representativa da sua morfologia, tirando de seguida uma fotografia dessa área escolhida. A visualização da imagem capturada é feita através do programa IS Visicam Image Analyser. O procedimento para a determinação do diâmetro do fio consiste em traçar duas linhas paralelas que se sobreponham aos limites do mesmo, após o que o programa indica o valor dessa distância em micrómetros.

2.3.2 Microscopia Electrónica de Varrimento

Com o propósito de observar a organização das fibras poliméricas que constituem o fio produzido, recorreu-se à técnica de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM). A SEM produz imagens de uma determinada amostra fazendo um varrimento da mesma com um feixe de electrões de elevada energia. Por sua vez, os electrões interagem com os átomos da amostra e geram uma variedade de sinais que contêm informação acerca da topografia da superfície da amostra e a sua composição.

Para esta análise morfológica foram analisados os fios de PCL e PLGA originais produzidos, assim como amostras dos mesmos submetidas às diferentes condições do tratamento térmico, e ainda uma amostra de um fio de PCL que sofreu tratamento mecânico.

2.3.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) é uma técnica termoanalítica que mede a diferença entre a quantidade de calor necessária para a amostra atingir uma determinada temperatura e a quantidade de calor necessária para a amostra de referência atingir essa mesma temperatura. Esta diferença é medida em função da temperatura. Através desta técnica é possível obter informação acerca das propriedades térmicas da amostra, sendo que para os polímeros as que se destacam, são: a capacidade calorífica, a temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e grau de cristalinidade, e ainda a temperatura de fusão. Esta técnica pode ser combinada com uma análise termogravimétrica (TG-DSC), que mede as diferenças de massa na amostra em função do perfil térmico.

Para esta análise térmica foram preparadas amostras de PCL e PLGA de diferentes origens. No caso do PCL, foram preparadas quatro amostras: uma do material polimérico original; outra em forma de filme (obtido espalhando a solução de PCL numa caixa de Petri aberta, permitindo a evaporação do solvente); e duas amostras provenientes de fios produzidos por electrofiação, em que num foi aplicado o tratamento térmico e noutro não. No caso do PLGA, foram apenas preparadas duas amostras: uma também proveniente do material polimérico original e outra em forma de fio produzido por dupla electrofiação.

As amostras foram entregues no CENIMAT, cada uma num frasco de vidro devidamente identificado. Para todas as amostras estabeleceu-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min, um intervalo de temperaturas de 20°C a 200°C e a realização da técnica numa atmosfera normal.

2.4 Tratamento Térmico

Com o objectivo de melhorar as propriedades mecânicas dos fios produzidos, estes foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos, tendo em conta a temperatura de fusão do seu polímero constituinte.

Fios de PCL

Sabendo que a temperatura média de fusão da PCL é de cerca de 60°C [49] e que o objectivo do tratamento é provocar apenas uma fusão parcial das fibras (criando assim mais pontos de contacto), realizou-se um estudo preliminar em que se testaram diferentes temperaturas abaixo dos 60°C e diferentes tempos de aquecimento. Sempre que necessário, este tipo de estudo foi repetido a fim de determinar com mais precisão a temperatura ideal para o tratamento.

Face a esses estudos, realizou-se um primeiro tratamento térmico em que se submeteu os fios a uma temperatura de 55°C durante 1, 2 ou 3 minutos. Mais tarde no trabalho e após a realização de outro estudo preliminar, aplicou-se outro tratamento térmico a 56,5°C com os mesmos tempos. Os dois tratamentos térmicos distintos foram realizados numa estufa incubadora INCUDIGIT- TFT da J.P. Selecta® e os tempos de aquecimento foram medidos com um cronómetro.

Após a medição do respectivo diâmetro, cada fio de PCL foi dividido em quatro partes devidamente separadas e identificadas. A uma das partes não foi efectuado qualquer tipo de tratamento. Cada uma das outras três partes foi submetida ao tratamento durante um dos tempos definidos anteriormente – 1, 2 ou 3 minutos. Para cada condição temporal, uma porção seleccionada de cada fio foi posicionada numa zona distinta de um suporte de folha de alumínio. Este último, contendo várias porções de diferentes fios, foi colocado na estufa. Este procedimento foi igual quer para o primeiro tratamento térmico a 55°C, quer para o segundo a 56,5°C.

Fios de PLGA

Segundo a ficha técnica fornecida pelo fabricante, este polímero apresenta uma temperatura de fusão entre os 127,9°C e os 145,3°C. Assim, realizou-se um estudo preliminar que testou diferentes temperaturas que se situavam não só dentro do intervalo referido, mas também, posteriormente, abaixo desse mesmo intervalo.

O objectivo, à semelhança dos fios de PCL, foi de apenas provocar uma fusão parcial nas fibras poliméricas. Face a este conjunto de testes e aos resultados da técnica de DSC, aplicou-se um tratamento térmico aos fios de PLGA com as temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C, 130°C e 140°C durante 2 minutos. Aqui, o foco do tratamento incidiu na determinação da temperatura e não do tempo ideal de aquecimento.

Os tratamentos térmicos a 60°C, 70°C e 80°C foram realizados na mesma estufa do que os tratamentos da PCL – estufa incubadora INCUDIGIT- TFT da J.P. Selecta®. Como esta última só atinge temperaturas até aos 80°C, os tratamentos a 130°C e 140°C foram efectuados noutra estufa também do fabricante J.P. Selecta®, modelo DIGITHEAT.

Após a medição do respectivo diâmetro, cada fio de PLGA foi cortado com uma tesoura em seis partes devidamente separadas e identificadas. A uma das partes não foi efectuado qualquer tipo de tratamento. Cada uma das outras cinco partes foi submetida a uma temperatura das cinco temperaturas previamente definidas. Para cada condição térmica, uma porção seleccionada de cada fio foi posicionada numa zona distinta de um suporte de folha de alumínio. Este último, contendo várias porções de diferentes fios, foi colocado na estufa.

2.5 Ensaios Mecânicos

Um fio de sutura está sujeito a várias tensões, desde o momento da sua manipulação por parte do cirurgião, passando pela elaboração de nós e até por parte dos tecidos circundantes. Deste modo, é crucial estudar as suas propriedades mecânicas a fim de poder prever o seu comportamento durante uma cirurgia.

Neste trabalho, as propriedades mecânicas dos fios produzidos foram avaliadas através da realização de ensaios de tracção num equipamento da *Rheometric Scientific*, com o software *Minimat* instalado no computador da IBM®. Num ensaio de tracção, a amostra é sujeita a uma força ao longo de um eixo, sofrendo um alongamento que se prolonga até ao momento de rotura do material.

Num primeiro estudo, foram testadas amostras dos fios de PCL e PLGA originais e tratadas termicamente. Para todas as amostras foi definido um comprimento inicial – L_0 – de 1 cm. Para os fios de PLGA seleccionou-se uma velocidade de tracção de 1 mm/min e para os fios de PCL foram uma velocidade de 2 mm/min. A Figura 2.7 ilustra um pedaço de fio entre as garras, no início do ensaio de tracção.

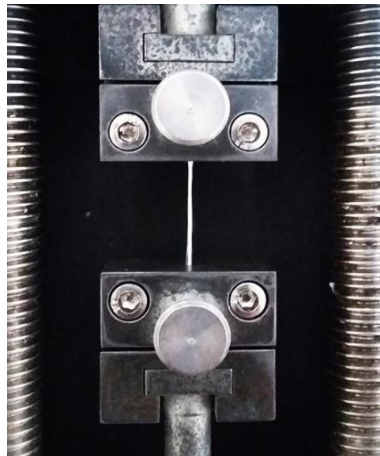


Figura 2.7 – Porção de um fio polimérico no início de um ensaio de tracção.

Num estudo posterior, efectuou-se um tratamento mecânico aos fios de PCL. Deste modo, realizou-se um primeiro ensaio de tracção a uma porção do fio, com um comprimento inicial de 1 cm, a uma velocidade de 2 mm/min e até a uma extensão de 10 mm, por forma a atingir uma deformação de 100%. Este primeiro ensaio pretende aplicar um estiramento ao fio por forma a melhorar as suas propriedades mecânicas. De seguida, é programada uma compressão de 10 mm à mesma velocidade. Posteriormente, é efectuada uma segunda tracção, com os mesmos parâmetros, mas com uma extensão de 20 mm.

Após cada ensaio, são registados e guardados os dados relativos à força aplicada, F , em função da elongação, ΔL . Estes dados obtidos foram tratados de modo a obter uma curva de tensão-deformação. A tensão é obtida dividindo a força pela área de secção transversal do fio (que é calculada com recurso ao diâmetro do mesmo), e a deformação é obtida pela divisão da elongação pelo comprimento inicial da amostra.

2.6 Estudo da Resistência e Segurança dos Nós

O nó é a zona mais frágil do fio de sutura. Dado este facto, o desempenho geral de um fio de sutura vai depender do comportamento deste elemento e torna-se assim crucial estudar a sua resistência face à aplicação de uma tensão e a facilidade com que se desfaz ou não.

Para ambos os tipos de testes (resistência e segurança), começou-se por seleccionar alguns fios de PCL e de PLGA e efectuar um nó do tipo cirurgião a cada um. Uma vara metálica foi utilizada como suporte para a elaboração do nó (ver Figura 2.8).

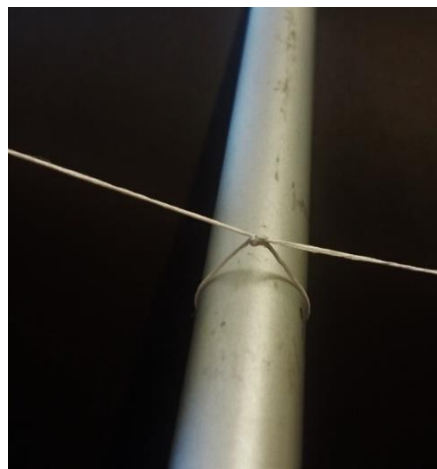


Figura 2.8 – Elaboração de um nó de cirurgião num fio de sutura utilizando como suporte uma vara metálica.

Estudo da Resistência do Nó

A premissa que rege este tipo de teste reside no facto de que um fio de sutura nunca deve partir na zona do nó, pois se tal acontecer todo o trabalho cirúrgico que acabou de ser efectuado fica comprometido. A altura em que este elemento está sujeito a maiores tensões é no momento em que o cirurgião finaliza o nó, puxando as extremidades do mesmo com alguma força, de modo a garantir que fica suficientemente apertado.

Assim, o procedimento efectuado para estudar esta característica do nó foi estabelecido de modo a mimetizar a situação descrita que ocorre com o cirurgião.

Apesar de puxar manualmente as extremidades do fio ser o método mais fiel à situação real, este não nos permite quantificar a tensão aplicada se ocorrer uma rotura na zona do nó. Deste modo, utilizou-se novamente a máquina de tracção *Rheometric Scientific* a fim de traccionar cada fio de PCL e PLGA com o nó feito. Para este teste, são as extremidades resultantes da elaboração do nó (que podem ser observadas na Figura 2.8, onde se encontram ligeiramente esticadas) que são puxadas.

Assim, cada uma delas é colocada numa garra da máquina de tracção, garantindo que o nó fica no meio e que o comprimento inicial da amostra - L_0 - é de 1 cm. A Figura 2.9 exhibe um fio com um nó a ser traccionado para avaliação da sua resistência.

A condição necessária para cada ensaio é que exista uma rotura da amostra, pois caso contrário não se pode proceder à avaliação. Assim, todos os parâmetros de tracção foram estabelecidos de modo a fazer cumprir esta condição. Para os fios de PCL, definiu-se uma velocidade de 10 mm/min e a extensão máxima da máquina - 90 mm. Não obstante, ocorreram situações em que o fio não partiu, pelo que foi necessário repetir o ensaio com os mesmos parâmetros. Para os fios de PLGA, utilizou-se uma velocidade de 10 mm/min e uma extensão máxima da amostra de 35 cm.

Para cada ensaio de tracção registou-se fotograficamente o aspecto do fio antes e depois de ser traccionado, a fim de depois avaliar qualitativamente a resistência do nó de acordo com a zona do fio onde ocorreu a rotura.

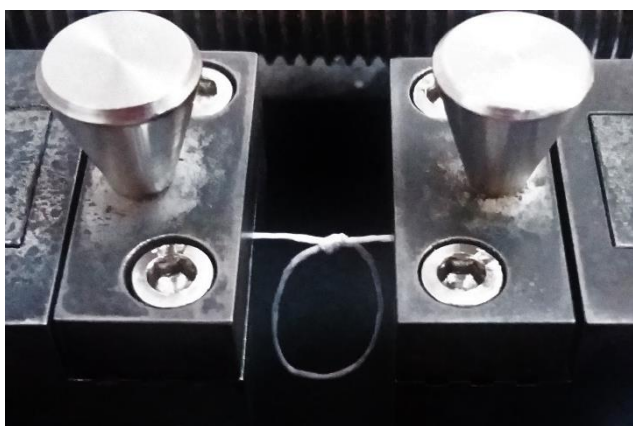


Figura 2.9 - Ensaio de tracção a um fio de sutura com um nó de cirurgia com o objectivo de estudar a resistência deste último.

Estudo da Segurança do Nó

Um nó seguro não se deve desfazer em nenhuma situação, principalmente depois da cirurgia, quando ocorre a reacção inflamatória na zona dos tecidos afectados e estes sofrem um inchaço. Para verificar a integridade do nó aplicou-se o mesmo tipo de procedimento descrito anteriormente. A avaliação da segurança do nó implica a tracção da zona da laçada e não das extremidades do fio; isto porque é a laçada que permanece no tecido após a cirurgia, sendo que as extremidades são cortadas.

Começou-se por cortar a laçada resultante da elaboração do nó ao meio, criando assim duas novas extremidades. São estas mesmas que irão ser colocadas nas garras da máquina de tracção a fim de sofrerem a acção de uma tensão. A Figura 2.10, imagem (a), ilustra o local de corte no fio. Já na imagem (b) da mesma figura visualiza-se um fio com um nó a ser traccionado. As extremidades soltas observadas na imagem (b) correspondem às extremidades originais do nó. Os parâmetros utilizados para os ensaios foram os mesmos definidos no estudo da resistência do nó. Para cada ensaio, registou-se fotograficamente o aspecto do nó antes e depois de ser aplicada a tensão, a fim de verificar a sua integridade.

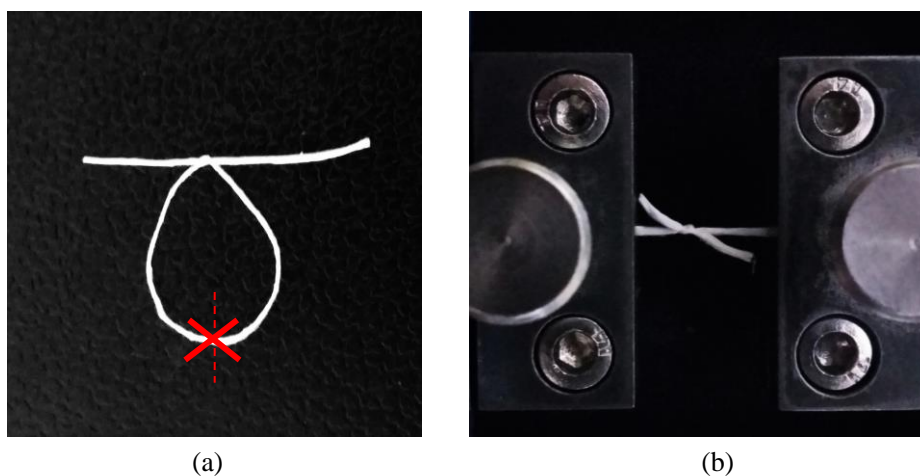


Figura 2.10- Estudo da segurança do nó. (a) Local de corte na laçada a fim de criar duas novas extremidades para o estudo da segurança do nó. (b) Porção de fio com um nó de cirurgia a ser traccionado a fim de avaliar a sua segurança.

3 Apresentação e Discussão de Resultados

3.1 Processo de Electrofiiação

3.1.1 Electrofiiação com Aplicação de uma Tensão Negativa

Atendendo ao facto de que a fonte de tensão negativa escolhida nunca tinha sido utilizada para a técnica de electrofiiação, foi necessário estudar o processo de produção das fibras com a mesma. Assim, este trabalho iniciou-se com o estudo da influência dos diferentes parâmetros do processo de electrofiiação na morfologia das fibras produzidas.

No primeiro teste de produção de fibras de PCL, utilizou-se um caudal de 0,3 mL/h, uma tensão eléctrica de -8kV e uma distância da agulha ao colector de 20 cm. Tendo estes valores como referência, foi-se variando cada um deles individualmente, definindo valores abaixo ou acima do que foi estabelecido como base.

Assim, em primeiro lugar, variou-se o caudal programado pela bomba infusora, percorrendo valores entre 0,1 mL/h a 0,8 mL/h. A Figura 3.1 ilustra a influência deste parâmetro, verificando-se que para um maior caudal, obtiveram-se fibras com um maior diâmetro.

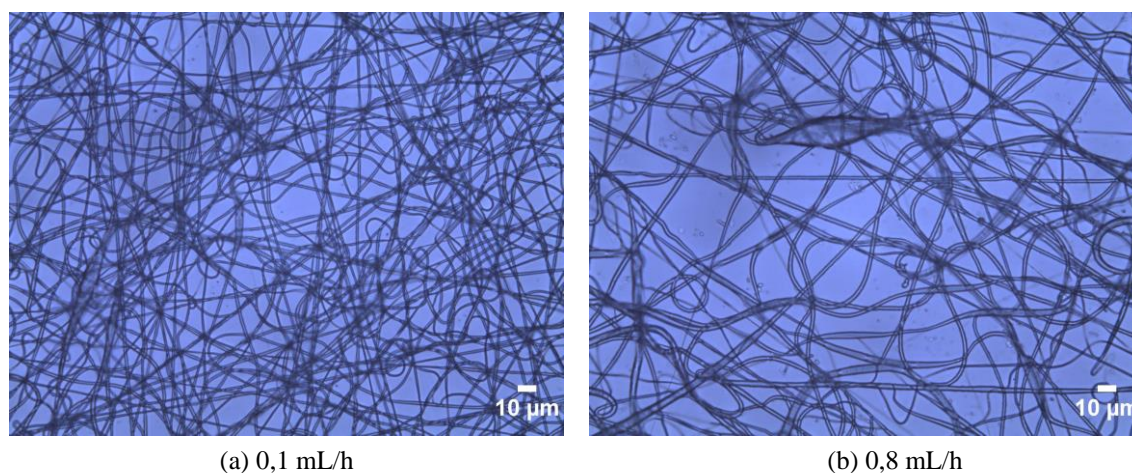


Figura 3.1 - Imagens de microscopia óptica de fibras de PCL electrofiadas com uma tensão de -8kV, a uma distância de 20 cm e com um caudal de (a) 0,1 mL/h ou (b) 0,8 mL/h. Ampliação: 400x.

De seguida, testou-se a tensão eléctrica aplicada à solução polimérica. Observou-se que é necessária uma tensão igual ou superior a -6kV para provocar a formação do jacto. Deste modo, foram testadas tensões a partir de -6kV até -10kV, que é o valor máximo de tensão eléctrica fornecida pela fonte. Verificou-se que, para a aplicação de uma tensão superior, as fibras apresentavam qualitativamente um diâmetro menor. A Figura 3.2 ilustra esta influência da tensão eléctrica na morfologia das fibras.

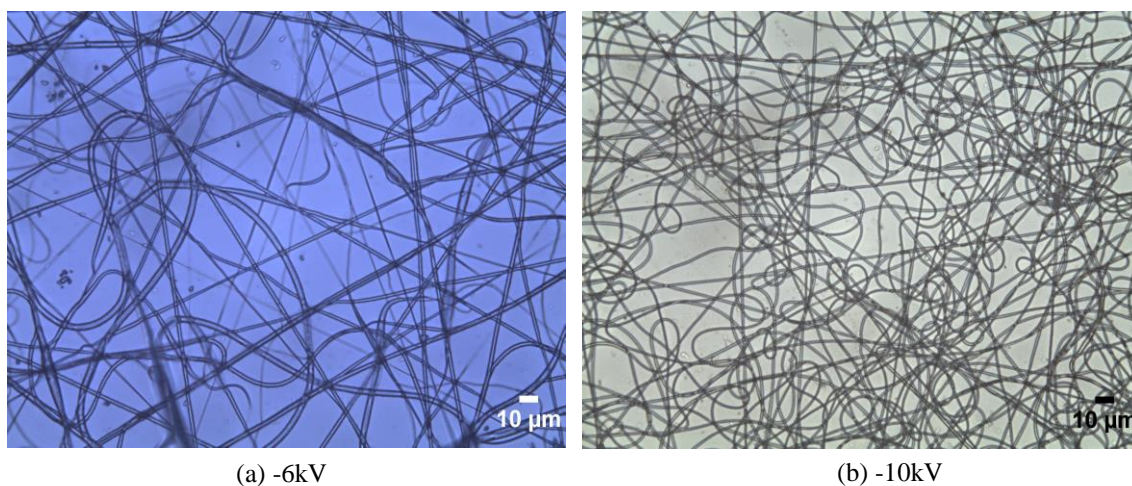


Figura 3.2 - Imagens de microscopia óptica de fibras de PCL electrofiadas com um caudal de 0,3 mL/h, a uma distância de 20 cm e com uma tensão de (a) -6kV ou (b) -10kV. Ampliação: 400x.

Finalmente, definiram-se diferentes distâncias da ponta da agulha ao colectador. Foram utilizados valores de 10 a 30 cm. Concluiu-se que, de um modo geral, este parâmetro não afecta de um modo tão acentuado a morfologia das fibras, em comparação com os parâmetros anteriores. Não obstante, para menores distâncias, verifica-se uma evaporação incompleta do solvente, resultando no aparecimento de contas nas fibras. Para maiores distâncias, observaram-se fibras mais finas. A Figura 3.3 demonstra esta influência descrita na morfologia das fibras.

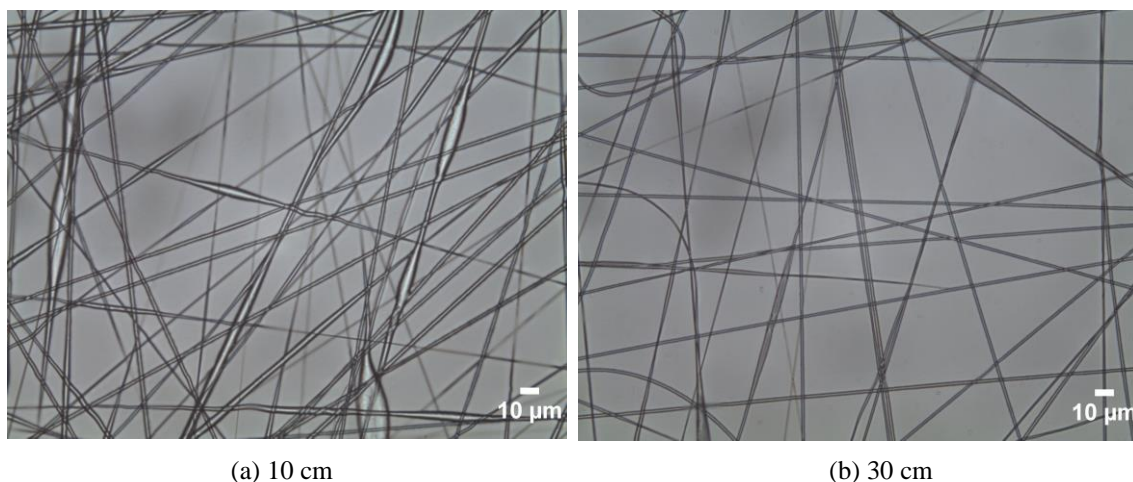


Figura 3.3 - Imagens de microscopia óptica de fibras de PCL electrofiadas com um caudal de 0,3 mL/h, uma tensão de -8kV e a uma distância de (a) 10 cm ou (b) 30 cm. Ampliação: 400x.

Efectuado este estudo, concluiu-se que os parâmetros do processo de electrofiação com a aplicação de uma tensão negativa afectam a morfologia das fibras de uma forma similar ao que já foi previamente descrito na literatura [55]. Deste modo, pode-se afirmar que este processo se rege pelos mesmos princípios da técnica de electrofiação convencional.

3.1.2 Dupla Electrofiação e Produção de Fios de Sutura

Estabelecida a montagem experimental para a produção de fios de sutura, variaram-se os parâmetros do processo de dupla electrofiação, no que diz respeito ao caudal, às tensões eléctricas aplicadas (positiva e negativa), e ainda à distância entre agulhas. Este estudo teve como objectivo encontrar os melhores parâmetros de modo a garantir a maior estabilidade possível no processo de formação do filamento fibroso.

No que toca à tensão aplicada (em cada agulha), é crucial que, no encontro entre os dois jactos de solução, exista uma anulação das cargas transportadas. Assim, foram testados diferentes valores de tensão simétricos, desde $\pm 6\text{kV}$ a $\pm 10\text{kV}$. Em todas as situações testadas, deu-se a formação do filamento. Verificou-se que para tensões de $\pm 9\text{kV}$ e $\pm 10\text{kV}$ o processo de formação é mais estável (tanto para a solução de PCL como para a de PLGA), na medida em que ocorre com poucas interrupções; além disso, a recolha e manipulação do filamento é executada com maior facilidade.

Quanto ao caudal aplicado, este apresentou a menor influência no processo. Verificou-se que, nesta técnica de electrofiação, podem ser utilizados diferentes valores para este parâmetro. Não obstante, para caudais maiores verifica-se uma menor estabilidade a longo prazo, dado que a quantidade de solução envolvida no processo de junção dos jactos é maior, o que diminui o controlo no processo.

Finalmente, a distância entre agulhas possuiu um papel crucial na estabilidade do processo de dupla electrofiação. Nesta parte do estudo, testaram-se distâncias entre 15 a 50 cm. Concluiu-se que, para menores distâncias, existe uma maior instabilidade no processo. Esta última pode ser justificada devido ao facto de o campo eléctrico criado ser mais intenso. Na prática do processo, tal acontecimento traduz-se numa atracção elevada de cada um dos jactos pelo lado da montagem com carga oposta à sua. Mesmo após a formação inicial do filamento, se não houver uma neutralização completa das cargas, este é atraído para uma das agulhas. Deste modo, não é possível garantir uma continuidade de formação do filamento. Esta instabilidade registou-se para distâncias inferiores a 30 cm. Para distâncias superiores, verifica-se uma maior estabilidade no processo, na medida em que o encontro dos dois jactos se dá, de forma contínua, aproximadamente a meio da distância entre as duas agulhas. No entanto, para valores superiores a 40 cm, já se observa um encontro mais difícil entre os jactos de solução, dado que, devido à natureza do processo de electrofiação, a dispersão das fibras é maior quando chegam ao plano de encontro.

Finalizada a análise da influência dos parâmetros no processo de dupla electrofiação, estabeleceu-se que seria utilizado um caudal de $0,5\text{ mL/h}$, uma distância de 35 cm e uma tensão eléctrica de $\pm 9\text{kV}$ (para a produção de fios de PLGA) ou de $\pm 10\text{kV}$ (para a produção de fios de PCL). Com estes parâmetros, é possível um encontro entre os jactos de solução de forma contínua e natural (ou seja, sem requerer manipulação exterior), levando à formação de um filamento de fibras entre as duas agulhas que é facilmente transportado e direccionado para a unidade de recolha. A Figura 3.4 ilustra um caso de formação estável do filamento fibroso, onde a seta vermelha indica o local de encontro dos jactos e início de agrupamento das fibras.

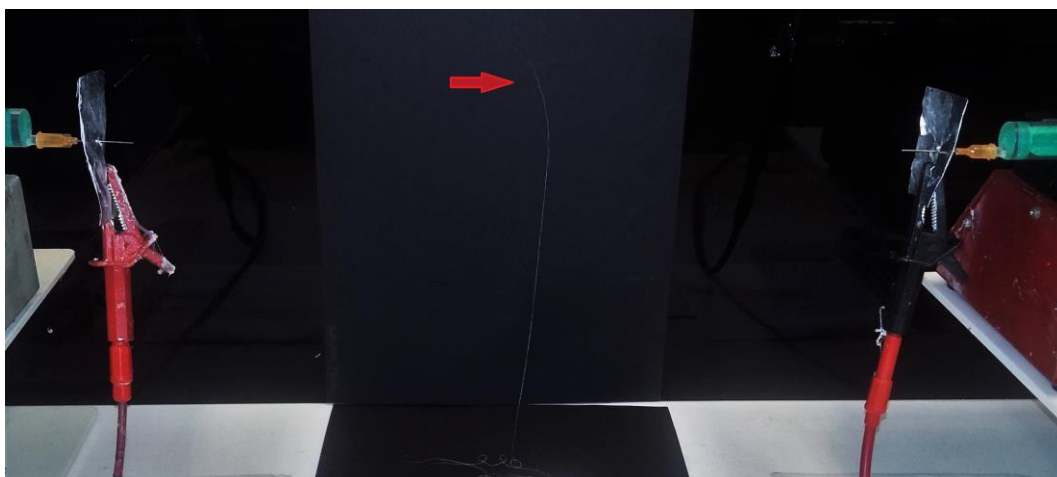


Figura 3.4 - Formação de um filamento fibroso através de um processo de dupla electrofiação estável.

Ainda relativo ao processo de dupla electrofiação, foi necessário definir o tempo de deposição dos filamentos no cilindro rotativo, assim como a velocidade de recolha do mesmo. Definiu-se um tempo de recolha de 2 minutos e meio, de modo a que houvesse uma deposição de fibras suficiente para a produção final do fio. Quanto à velocidade de recolha, esta foi escolhida por forma a que o filamento estivesse num estado ligeiramente esticado à medida que ia sendo formado. Assim, foi sempre aplicada uma tensão DC de 6,65V ao motor de rotação da unidade de recolha, o que corresponde a aproximadamente 100 rotações por minuto.

Ao utilizar sempre os mesmos valores para cada parâmetro definido, espera-se uma produção uniforme de fios poliméricos, que por sua vez leve a uma uniformidade a nível dos seus diâmetros e propriedades mecânicas.

É na parte manual do método de produção dos fios poliméricos que estes podem adquirir mais irregularidades na sua morfologia. Assim, o procedimento foi sempre efectuado de forma cuidadosa, de modo a não provocar nenhum defeito ao longo do comprimento do fio. Após o corte, cada fio apresentava um comprimento total de aproximadamente 16 cm.

A Figura 3.5 ilustra um fio de sutura produzido pela técnica de dupla electrofiação estabelecida no presente trabalho.

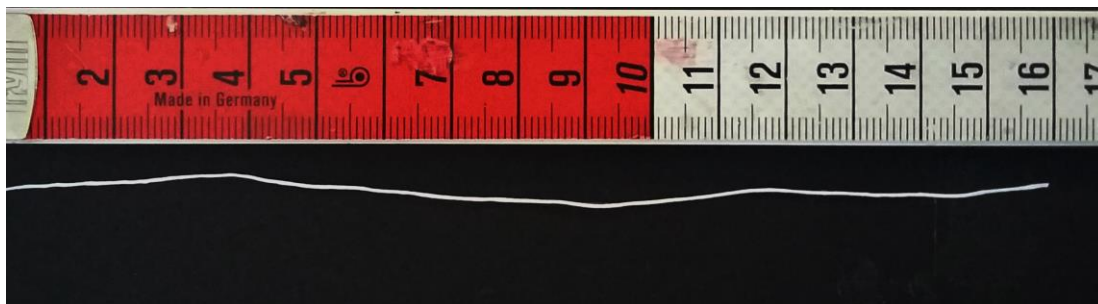


Figura 3.5 – Fio de sutura produzido através da técnica de dupla electrofiação.

A fim de averiguar a potencialidade de produção de fios de sutura constituídos por outros materiais poliméricos, ainda se utilizaram soluções de quitosano e nylon 6,6. Quanto à utilização da solução polimérica de nylon 6,6, esta revelou-se extremamente difícil de electrofiar com a configuração utilizada, pois não se verificou uma junção total dos dois jactos de solução. Assim, mesmo variando os parâmetros do processo, não foi possível formar um filamento de fibras de nylon que pudesse ser recolhido e transformado num fio. Por sua vez, conseguiu-se obter fios a partir da solução de quitosano. Apesar do sucesso da técnica para este polímero, os fios apresentavam uma rigidez demasiado elevada. Deste modo, escolheu-se apenas produzir fios de sutura a partir dos polímeros PCL e PLGA, sendo que somente estes foram posteriormente caracterizados e submetidos aos tratamentos pós-produção.

3.1.3 Sistema Múltiplo de Dupla Electrofiação

Por forma a duplicar a taxa de produção do processo de dupla electrofiação, estabeleceu-se uma montagem experimental em que se utilizaram mais duas bombas infusoras com as respectivas seringas, contendo uma solução polimérica de PCL. Esta configuração pretendia demonstrar o potencial de extensibilidade e de multiplicidade da técnica de dupla electrofiação para fins industriais.

Em termos de parâmetros do processo, foram utilizados os mesmos definidos para a produção de fios de PCL, descritos na secção anterior. Ao iniciar o processo com a aplicação de tensões simétricas, verificou-se a formação de dois filamentos distintos, proveniente do encontro dos jactos de solução polimérica para cada par de agulhas.

O desafio desta nova configuração residiu na junção destes dois filamentos de modo a que possam ser recolhidos de forma constante pela unidade de recolha. Para ultrapassar esta dificuldade, foi necessário ajustar a altura relativa de cada suporte da bomba, de modo a que os filamentos se formassem numa posição relativa que facilitasse a sua junção. Assim, foi possível controlar a posição do primeiro filamento (que se situa mais longe da unidade de recolha) de modo a que esta coincidisse com o local de formação do segundo. Este ajuste de configuração da altura relativa levou assim à formação de um único fio e também influenciou fortemente a estabilidade do processo.

Após uma produção bem-sucedida de fios poliméricos a partir deste sistema de electrofição, provou-se assim que a técnica de dupla electrofição pode ser multiplicada por forma a aumentar a taxa de produção do processo a uma escala futuramente industrial.

3.2 Análise dos Diâmetros dos Fios

Após a medição do diâmetro para cada fio de PCL e PLGA, foi calculada a respectiva média para cada um dos tipos de fio polimérico, assim como o correspondente desvio padrão. De seguida, classificou-se os diâmetros médios dos fios de acordo com a nomenclatura USP. A Tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3.1 – Diâmetros médios dos fios de PCL e PLGA produzidos.

Fio	Diâmetro Médio /mm	Tamanho USP [5]
PCL	$0,46 \pm 0,05$	1
PLGA	$0,33 \pm 0,05$	2-0

Quanto aos diâmetros dos fios de PCL produzidos, estes encontram-se maioritariamente entre 410 e 510 μm . Por sua vez, os fios de PLGA apresentam diâmetros predominantemente entre os 280 e 380 μm . Atentando a estes resultados, é possível verificar que, através da utilização dos mesmos parâmetros de produção, se consegue obter uma distribuição relativamente uniforme dos diâmetros dos fios. Este facto é crucial, pois permite ao fabricante controlar, através da técnica, o calibre dos fios de sutura produzidos.

Não obstante, é de salientar que, através da observação dos fios pelo microscópio óptico, foi não só possível medir os seus diâmetros, mas também observar pontualmente alguma irregularidade morfológica nas suas margens. Esta pode dever-se ao facto de o fio sofrer alguma manipulação durante o processo, que por sua vez pode influenciar negativamente a regularidade da sua superfície. Por sua vez, esta irregularidade observada pode comprometer uma medição rigorosa do diâmetro de cada fio, levando a uma maior dispersão de valores.

3.3 Análise Morfológica dos Fios

A caracterização morfológica efectuada via SEM aos fios produzidos teve não só como objectivo a observação da organização morfológica das fibras, mas também verificar se existem diferenças notáveis na mesma ao aplicar o tratamento térmico e o tratamento mecânico (no caso dos fios de PCL).

Fios de PCL

Analisando primeiramente as imagens obtidas por SEM para os fios de PCL submetidos a diferentes condições (Figura 3.6), é de salientar que o fio original (linha A) apresenta preferencialmente fibras alinhadas, embora se verifique a existência de algumas fibras à superfície com uma orientação circunferencial e espiral. Esta última característica pode dever-se ao procedimento manual efectuado para a produção do fio final. Para ampliações superiores, é notável os pontos de contacto entre as fibras de PCL, que se encontram bastante ligadas, o que pode estar relacionado com uma evaporação incompleta do solvente aquando o processo de dupla electrofiação.

Para os fios submetidos aos tratamentos térmicos (linhas B e C), as fibras apresentam uma morfologia bastante idêntica. Este resultado aponta para o insucesso dos tratamentos térmicos a nível da criação de um maior número de pontos de contacto entre as fibras poliméricas.

Quanto à amostra à qual foi aplicada um tratamento mecânico, as fibras apresentam-se mais esticadas e alinhadas, morfologia resultante do estiramento ao qual foram sujeitas.

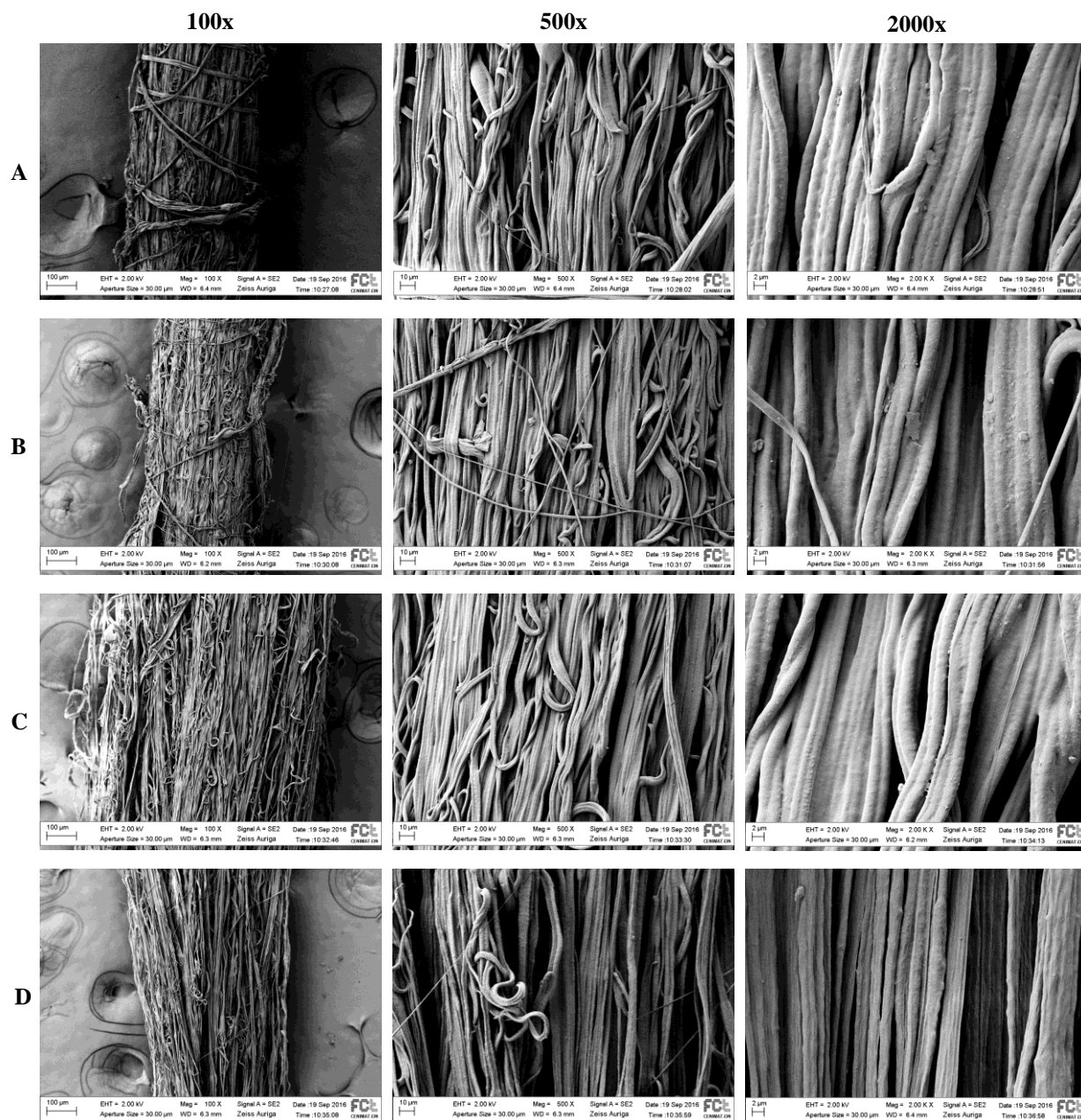


Figura 3.6 – Imagens de SEM com diferentes ampliações para fios de PCL original e submetidos a diferentes tratamentos pós-produção. A – Fio original; B – Fio tratado a 55°C; C – Fio tratado a 56,5°C; D – Fio tratado mecanicamente.

Posteriormente, foram calculados os diâmetros médios das fibras de PCL (e o respectivo desvio padrão) para cada condição estudada. A Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3.2 – Diâmetros médios das fibras dos fios de PCL submetidos a diferentes condições.

Condição	Diâmetro médio das fibras / μm
Original	$2,3 \pm 0,4$
55°C	$2,5 \pm 0,6$
56,5°C	$2,3 \pm 0,4$
Estirado	$1,9 \pm 0,7$

Face aos resultados obtidos em termos de diâmetro médio das fibras, pode-se afirmar que os tratamentos térmicos não influenciaram este último parâmetro. Apenas para o fio tratado mecanicamente se observa uma ligeira redução do diâmetro, que está associada ao estiramento que as fibras sofreram.

Fios de PLGA

Analizando de seguida as imagens de SEM para os fios de PLGA (Figura 3.7), verificou-se que a amostra original (linha A) contém um conjunto de fibras parcialmente alinhadas, enquanto outras se apresentam dobradas ou torcidas de forma aleatória. Mais uma vez, esta última peculiaridade da morfologia pode dever-se ao procedimento manual da produção do fio.

Para as amostras submetidas a diferentes temperaturas, nota-se a partir dos 70°C (linha C) uma maior compactação do fio (visível na menor ampliação), sendo que a partir dos 80°C (linha D) já se verifica um maior número de pontos de contacto entre as fibras. Para temperaturas sucessivamente superiores o efeito da temperatura na morfologia das fibras é cada vez mais evidente, sendo que a 130°C e 140°C (linhas E e F) observa-se uma junção quase total das fibras vizinhas. Deste modo, verifica-se a influência do tratamento térmico na morfologia das fibras.

De seguida, foram novamente medidos os diâmetros das fibras para cada condição estudada. Estes valores médios com o respectivo desvio padrão são apresentados na Tabela 3.3.

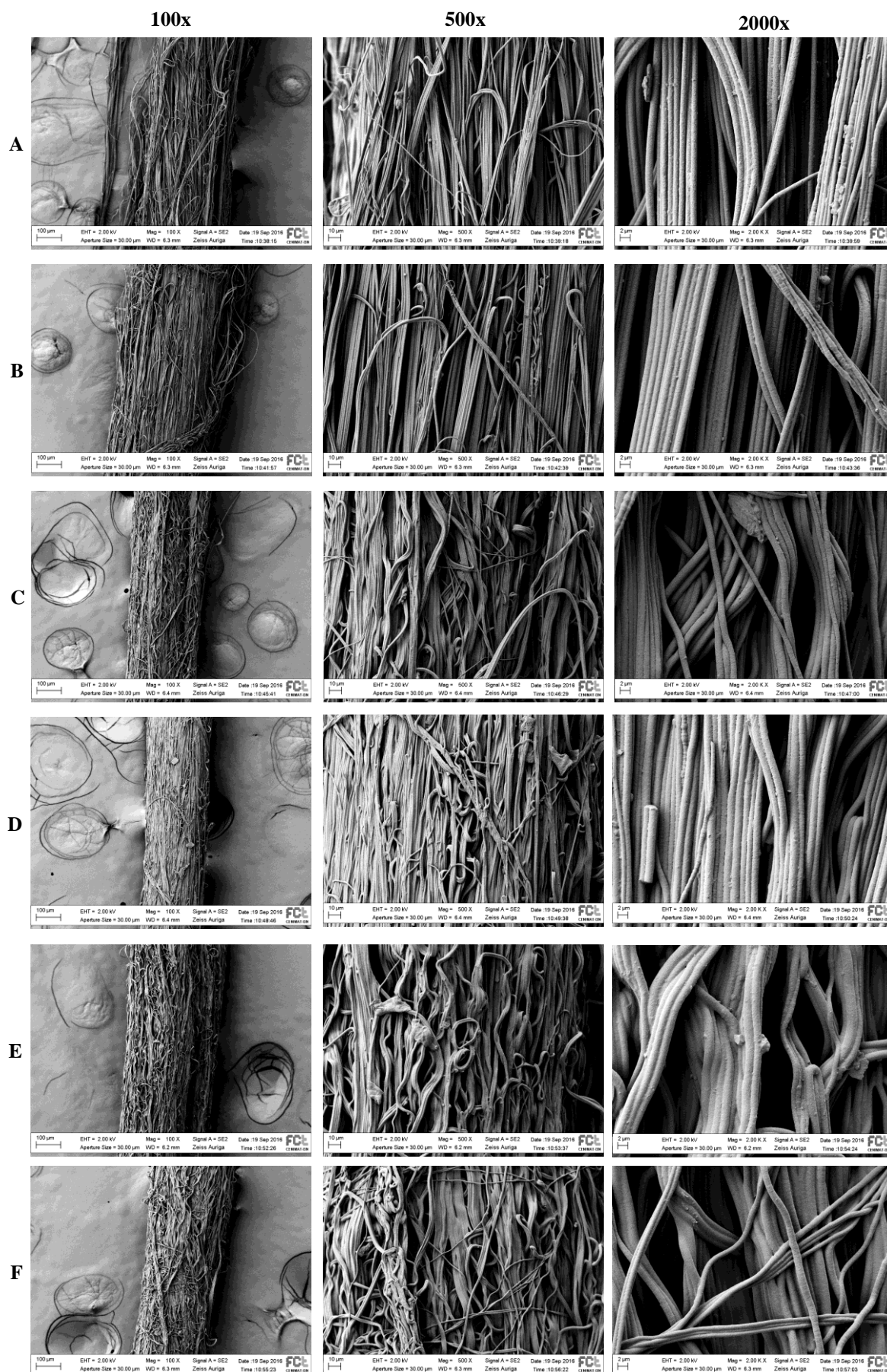


Figura 3.7 - Imagens de SEM com diferentes ampliações para fios de PLGA original e submetidos a diferentes temperaturas. A – Fio original; B – 60°C; C – Fio 70°C; D – 80°C; E – 130°C; F – 140°C.

Tabela 3.3 - Diâmetros médios das fibras dos fios de PLGA submetidos a diferentes condições.

Condição	Diâmetro médio das fibras / μm
Original	$1,1 \pm 0,3$
60°C	$1,2 \pm 0,2$
70°C	$1,2 \pm 0,2$
80°C	$1,4 \pm 0,2$
130°C	$1,4 \pm 0,2$
140°C	$1,2 \pm 0,3$

Atentando aos resultados apontados na tabela anterior, não se regista uma alteração significativa dos diâmetros das fibras nas diferentes condições térmicas testadas. No entanto, à medida que a temperatura do tratamento é maior, verifica-se uma dificuldade acrescida na medição dos diâmetros, dado que as fibras se encontram mais conectadas.

3.4 Análise Térmica

A utilização da técnica de DSC teve como propósito a caracterização térmica dos materiais poliméricos - PCL e PLGA - em diferentes etapas do seu processamento. O objectivo principal desta caracterização foi a obtenção de informação acerca das temperaturas de fusão, de modo a direccionar de uma melhor forma o posterior tratamento térmico aos fios.

3.4.1 PCL

Através dos gráficos apresentados no Anexo A, é possível registar a evolução da temperatura de fusão do material polimérico em diferentes etapas do seu processamento.

Observando o perfil térmico da PCL na sua forma original, esta apresenta um ponto de fusão aos 70°C, o que é relativamente elevado para este polímero semicristalino, considerando que a temperatura de fusão média ronda os 60°C. No entanto, este pico apresenta uma largura de base bastante elevada, o que pode tornar o resultado apresentado menos fidedigno.

Para o filme de PCL regista-se uma temperatura de fusão mais baixa – 65,7°C – embora continue a ser relativamente elevada face aos valores encontrados na literatura [46] [47] [48]. A Figura 3.8 apresenta a curva de DSC para um fio de PCL, sendo que se regista uma temperatura de fusão menor do que a anterior – 62,5°C. Este último gráfico de DSC contribuiu fortemente para a determinação das temperaturas a utilizar no tratamento térmico dos fios de PCL: a partir dos 55°C já se observa o início a formação do pico, pelo que aplicar temperaturas a partir destes valores resultará, à partida, numa fusão parcial das fibras.

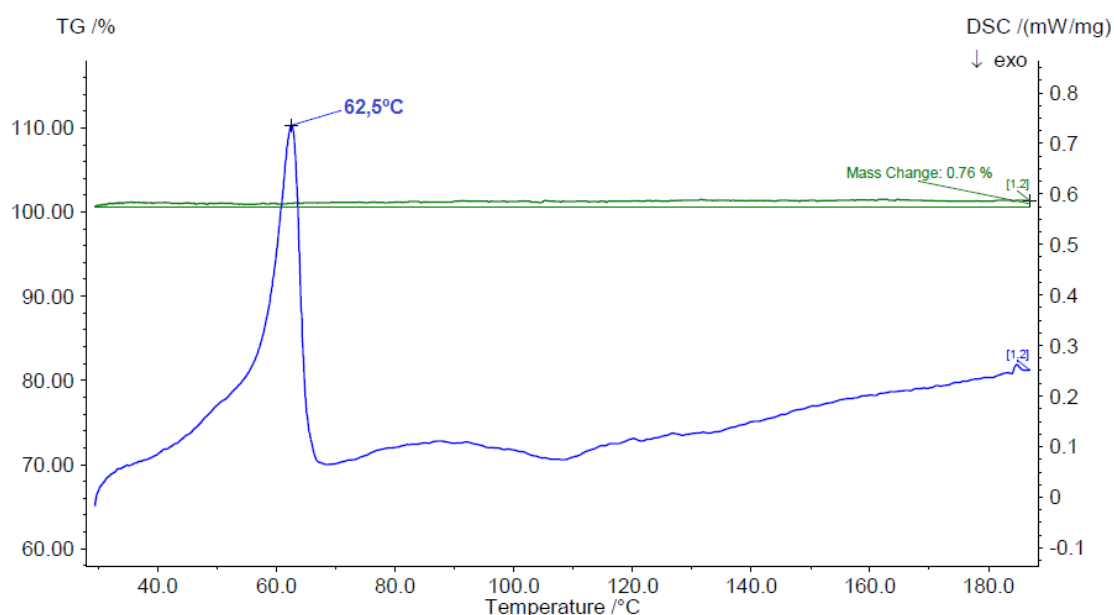


Figura 3.8 – Gráfico de DSC para um fio de PCL.

Ao comparar as temperaturas de fusão registadas nos três primeiros gráficos de DSC, verifica-se que há uma diminuição da mesma à medida que o polímero é processado a fim de produzir um fio de sutura. Atendendo ao facto de que a temperatura de fusão depende da cristalinidade do polímero, pode-se afirmar que o processamento que este material polimérico sofreu resultou numa diminuição da sua cristalinidade.

Finalmente, analisando o perfil térmico de um fio de PCL aquecido a 56,5°C (Anexo A), constatou-se que a sua temperatura de fusão não sofreu uma alteração significativa, em comparação com a registada para o fio de PCL original. Deste modo, pode-se afirmar que o tratamento térmico não afectou de forma considerável a cristalinidade do polímero.

3.4.2 PLGA

Ao analisar o gráfico de DSC obtido para o PLGA na sua forma original (Figura 3.9), observam-se dois picos distintos aos 66,8°C e 148,1°C. No entanto, este polímero deveria apresentar um único pico para o seu ponto de fusão entre os 127,9°C e os 145,3°C, de acordo com a informação fornecida pelo fabricante. Embora o pico observado aos 148,1°C vá ao encontro do intervalo de temperaturas indicado (apesar de ligeiramente superior), a temperatura de 66,8°C observada aparece de forma inesperada no gráfico de DSC. Este pico indica que claramente as fibras de PLGA sofrem um fenómeno de fusão parcial àquela temperatura. É ainda de salientar que o gráfico de DSC para os fios de PLGA produzidos (que se encontra no Anexo A) também é pautado pela existência destes mesmos dois picos (embora com um valor ligeiramente diferente para cada).

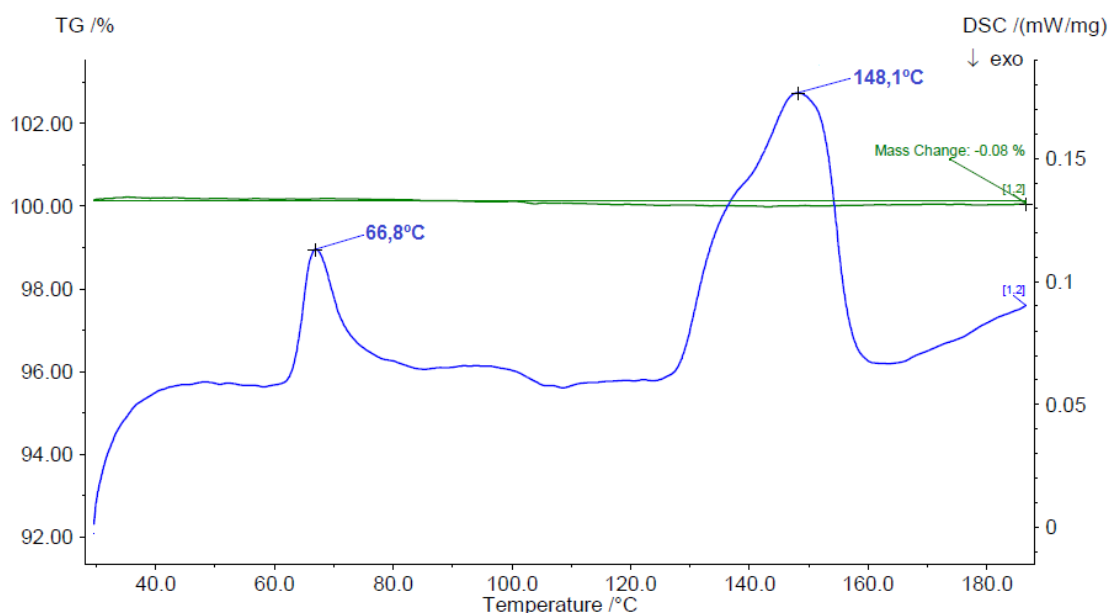


Figura 3.9 – Gráfico de DSC para o polímero PLGA na sua forma original.

Quanto ao aparecimento de um pico adicional na curva DSC, o facto de o polímero original já apresentar esta característica, elimina a possibilidade de ter sido o processamento do material a originar o comportamento térmico observado. Face ao facto de que o PLGA não foi armazenado nas condições recomendadas pelo fabricante e que o seu prazo de validade já expirou, poderá ter ocorrido uma degradação parcial do polímero.

3.5 Aplicação do Tratamento Térmico

Nesta secção são feitas algumas considerações explicativas acerca do rumo tomado em relação aos tratamentos térmicos aplicados aos fios.

3.5.1 Fios de PCL

De acordo com a informação obtida na literatura e pela técnica de DSC, realizou-se um teste preliminar a fim de determinar com mais precisão o valor de temperatura adequado ao tratamento térmico. É de salientar que se pretende provocar apenas uma fusão parcial das fibras poliméricas, a fim de melhorar a coesão geral do fio. Verificou-se que para 56°C já se observava uma fusão quase total a nível das fibras (Figura 3.10), sendo que o fio se apresentava translúcido e mais rígido. Desta forma, escolheu-se uma temperatura abaixo deste ponto crítico e assim se efectuou o primeiro tratamento térmico a 55°C.



Figura 3.10 – Fio de PCL aquecido a 56°C observado ao microscópio óptico.

Face à inconsistência dos resultados do primeiro tratamento térmico – que se deveu a uma distribuição não uniforme da temperatura na estufa - houve a necessidade de realizar outro estudo preliminar. Consequentemente, verificou-se que a temperatura máxima em que não se registava uma fusão exagerada das fibras nem alterações prejudiciais na morfologia dos fios (a nível do manuseamento e textura) era de 56,5°C. Foi então realizado o segundo tratamento térmico a essa temperatura.

3.5.2 Fios de PLGA

Ao efectuar um estudo preliminar a fim de determinar, tal como no caso anterior, a temperatura ideal para o tratamento, verificou-se que, para o intervalo de temperaturas de fusão indicadas pelo fabricante, o fio diminuía apreciavelmente de comprimento, apresentava uma estrutura muito mais rígida e uma textura rugosa. A Figura 3.11 ilustra as diferenças visíveis a nível morfológico de um fio antes e depois deste tratamento térmico preliminar, onde é notável a diferença de comprimento e também o encurvamento do mesmo. Tal facto sugeria que o fio já se encontrava fundido. Neste caso, não foi possível verificar através do microscópio óptico pois o fio continua opaco após a fusão. Ao testar para temperaturas consecutivamente menores, ainda se registaram as mesmas características desvantajosas acima descritas, embora num menor grau. Somente perto dos 70°C é que não se observaram as mesmas. Face aos resultados inesperados, recorreu-se à técnica de DSC, a fim de averiguar o verdadeiro perfil térmico do material.

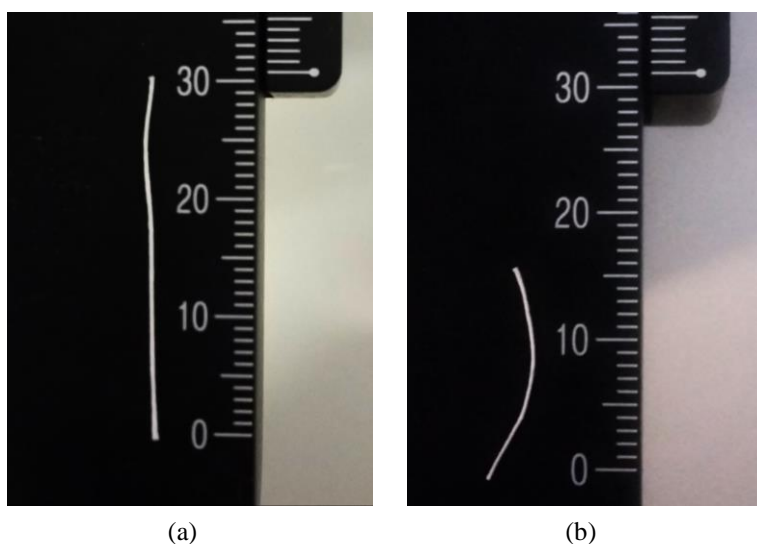


Figura 3.11 – Diferenças morfológicas observadas nos fios de PLGA
(a) antes e (b) depois do tratamento térmico aplicado a 140°C.

Os resultados descritos na secção anterior pela técnica de DSC confirmaram os testes preliminares realizados, na medida em que foram detectados dois picos. Face à informação proporcionada pela técnica de DSC, foi então decidido que o tratamento térmico para os fios deste material polimérico iria focar-se no estudo de diferentes temperaturas que se encontram perto dos dois pontos de fusão. Deste modo, estudaram-se as temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C, que cobrem a gama de valores definida pela largura do pico de 66,8°C; e adicionalmente, também se escolheram as temperaturas de 130°C e 140°C, que se encontram no início do segundo pico. Pretende-se assim provocar uma fusão parcial (e não total) das fibras poliméricas.

3.6 Caracterização Mecânica

Esta secção de resultados divide-se em três partes principais. Em primeiro lugar, são apresentadas as propriedades mecânicas dos fios de PCL e PLGA produzidos pela técnica de dupla electrofiação. Aqui, são caracterizados apenas os fios que não sofreram qualquer tipo de tratamento.

Numa segunda parte é estudada a influência dos tratamentos térmicos utilizados nas propriedades mecânicas dos fios. É nesta secção que são comparadas as propriedades mecânicas dos fios originais e tratados, averiguando se existem alterações substanciais em determinados parâmetros de interesse das curvas de tensão-deformação.

Finalmente, é apresentado o estudo da influência do tratamento mecânico aplicado aos fios de PCL, como alternativa ao tratamento térmico. Mais uma vez, são comparadas as propriedades mecânicas dos fios tratados e não tratados, a fim de averiguar se existe um aumento das mesmas.

3.6.1 Análise das Propriedades Mecânicas dos Fios Originais

Para cada porção de fio original traccionada, construiu-se a sua respectiva curva de tensão-deformação. Desta curva foram extraídos os valores do módulo de Young e tensão de cedência, que pertencem à parte inicial do gráfico correspondente ao regime elástico do material. Embora a tensão de rotura também seja um parâmetro relevante, o foco deste estudo reside no regime elástico dos fios, pois é neste mesmo que o cirurgião trabalha e manuseia a sutura. Além disso, para os fios de PCL, a máquina de tracção não apresenta um comprimento suficiente para conseguir provocar a rotura do fio nas condições de tracção escolhidas.

O cálculo do módulo de Young para cada porção de fio foi feito através de um programa em MS Excel, que aproxima a região do gráfico correspondente ao regime elástico a um polinómio de sexto grau – isto porque a parte elástica dos gráficos obtidos não constitui uma recta perfeita – e calcula a sua primeira derivada. Desta derivada o programa calcula o máximo da mesma, que corresponde ao módulo de Young do fio. Quanto à tensão de cedência, esta foi determinada através de uma visualização gráfica, tendo em conta a sua definição.

De seguida, são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste âmbito para os fios de PCL e PLGA.

Fios de PCL

A Figura 3.12 apresenta as curvas de tensão-deformação para as amostras de fios de PCL originais que foram traccionadas. Por observação gráfica imediata, é possível verificar a existência, em cada curva, de uma zona inicial elástica, seguida da zona plástica, onde o material sofre uma deformação permanente.

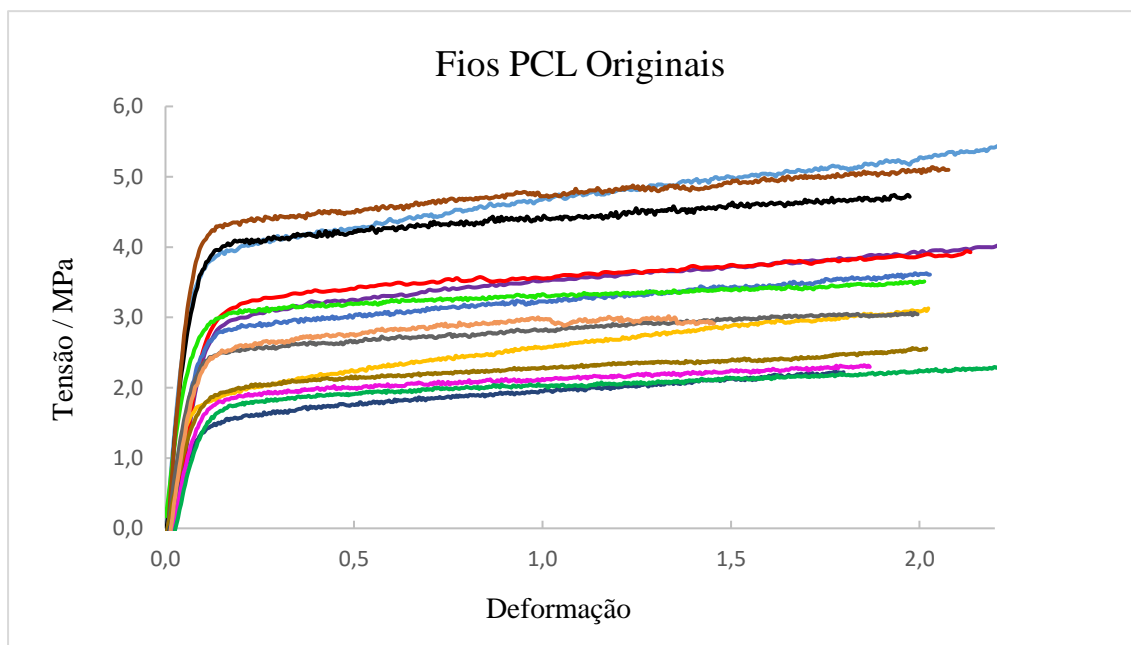


Figura 3.12 – Curvas de tensão-deformação para as amostras de fios de PCL originais.

Após o cálculo do módulo de Young e da tensão de cedência para todas as porções de fios de PCL originais, efectuou-se a média e o respectivo desvio padrão para ambos os parâmetros mecânicos. Obteve-se uma média de (42 ± 15) MPa para o módulo de Young e uma tensão de cedência média de $(2,7 \pm 0,9)$ MPa. A dispersão de valores encontrada pode ser devida à existência de diferentes defeitos nos fios produzidos, o que leva a uma alteração das suas propriedades mecânicas. Face aos resultados é notável que, mesmo utilizando os mesmos parâmetros na fase de produção, ainda não existe uma elevada uniformidade a nível das propriedades mecânicas dos fios.

Fios de PLGA

A Figura 3.13 apresenta as curvas de tensão-deformação obtidas para todas as porções de fios de PLGA originais que foram traccionadas. Mais uma vez, distingue-se em cada curva uma zona inicial elástica, seguida do regime plástico do material.

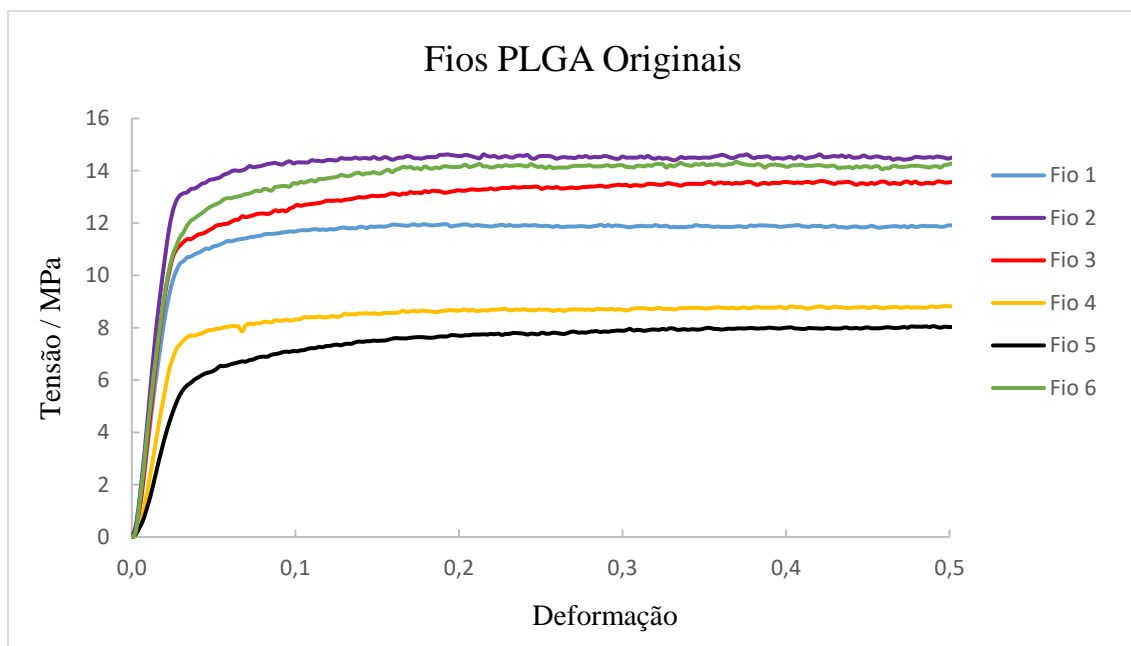


Figura 3.13 - Curvas de tensão-deformação para as amostras de fios de PLGA originais.

Pela observação gráfica, é notável a existência de um número inferior de amostras (em comparação com os fios de PCL). Esta é justificada, em parte, pelo facto de ser possível que o material se encontre degradado (de acordo com o perfil térmico invulgar apresentado nos resultados de DSC), o que levou à decisão de não efectuar um estudo mecânico tão pormenorizado. Ao mesmo tempo, o facto de terem sido testadas mais condições a nível do tratamento térmico levou a um maior tempo de tracção para um mesmo fio, o que limitou o número de amostras totais.

Outro facto observado é a existência de duas curvas (Fio 4 e Fio 5) com parâmetros mecânicos inferiores às restantes. Esta discrepância pode ter como justificação a existência de defeitos a nível da morfologia do fio, o que poderá afectar negativamente as propriedades mecânicas.

Considerando os parâmetros de todas as curvas, obtém-se um módulo de Young médio de (506 ± 158) MPa e uma tensão de cedência média de (10 ± 3) MPa. No entanto, este tipo de tratamento de resultados não é representativo do conjunto amostral. Se se partir do princípio que as duas curvas discrepantes são consideradas anomalias e que se pode desprezar o seu contributo, então o módulo de Young médio seria de (600 ± 62) MPa e a tensão de cedência média de (12 ± 1) MPa, o que levaria a uma maior uniformidade e consistência nos resultados. No entanto, não se pode efectuar com certeza esta exclusão de valores, visto que não existem dados estatísticos suficientes. Tendo em conta somente os resultados obtidos, não se pode afirmar que existe uma uniformidade nas propriedades mecânicas dos fios de PLGA.

3.6.2 Influência do Tratamento Térmico

O objectivo da aplicação do tratamento térmico aos fios de sutura foi aumentar a sua coesão e as suas propriedades mecânicas, através da criação de um maior número de pontos de contacto entre as suas fibras constituintes. Pelas mesmas razões acima descritas, o estudo focou-se no regime elástico dos fios, sendo que o cálculo dos parâmetros mecânicos de interesse dessa região foi efectuado da mesma forma descrita na sub-secção anterior. Após o cálculo, foi feita uma comparação entre as propriedades dos fios tratados e não tratados, a fim de averiguar se existiu uma melhoria das mesmas.

Fios de PCL

As Figuras 3.14 e 3.15 ilustram a influência do tratamento térmico a 55°C e a $56,5^{\circ}\text{C}$ (respectivamente) nas curvas de tensão-deformação (e consequentemente nas propriedades mecânicas) das amostras de um mesmo fio submetidas a diferentes condições. Em cada uma das figuras são apresentadas quatro curvas, correspondentes às quatro condições diferentes: uma corresponde à porção de fio que se manteve original, e as outras três correspondem aos diferentes tempos de aquecimento testados: 1, 2 ou 3 minutos.

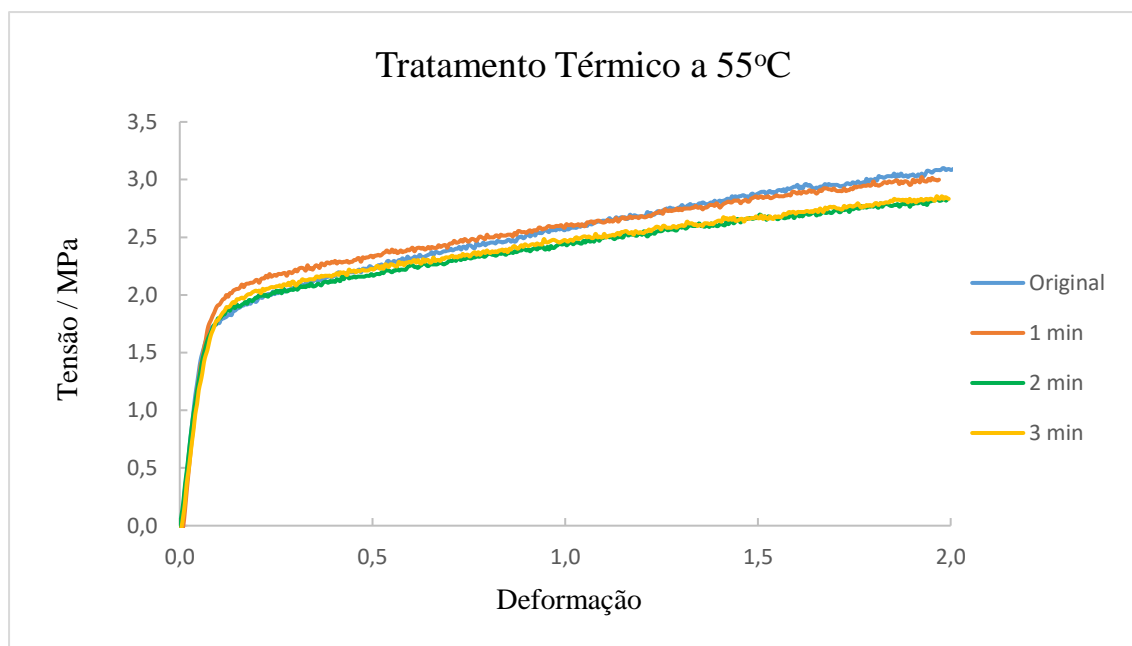


Figura 3.14 - Influência do tratamento térmico a 55°C nas curvas de tensão-deformação para quatro porções de um mesmo fio de PCL, submetidas a diferentes condições: sem tratamento, tratados a 55°C durante 1 min, 2 min e 3 min.

Como se pode observar na Figura 3.14, as curvas para as diferentes condições são bastante similares, sendo quase totalmente coincidentes na zona do regime elástico. Esta figura é representativa do comportamento geral de todas as amostras testadas para o tratamento térmico a 55°C. Para cada fio, foram comparados os parâmetros mecânicos de interesse obtidos em cada uma das suas porções submetidas a uma condição diferente. A nível do módulo de Young apenas se registaram variações da ordem das unidades de MPa entre os quatro valores obtidos das amostras de um mesmo fio. Para a tensão de cedência registou-se o mesmo comportamento, sendo que as variações entre valores são da ordem da décima de unidade de MPa.

Estas variações diminutas não são representativas de uma influência positiva do tratamento, estando provavelmente apenas associadas a incertezas de medição e cálculo. Estes resultados apontam assim para o insucesso do tratamento térmico a 55°C, pois não se registou um aumento substancial dos parâmetros mecânicos entre as amostras originais e as aquecidas. No Anexo B encontra-se disponível uma tabela com todos os valores de módulo de Young e tensão de cedência para cada amostra, sendo possível corroborar os resultados aqui apresentados.

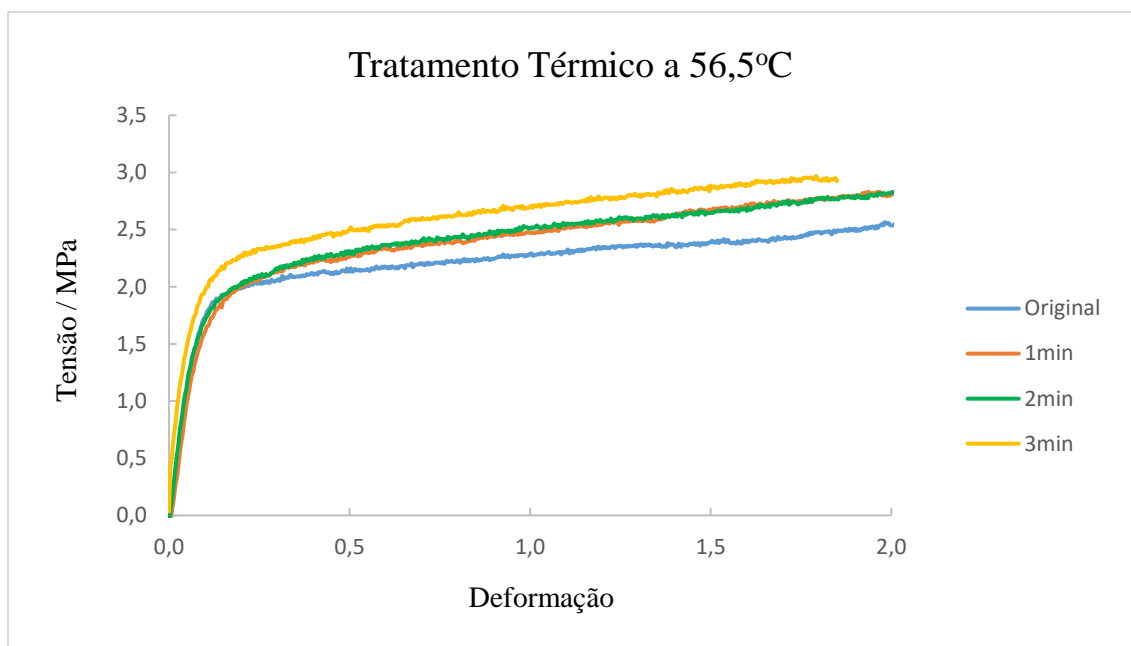


Figura 3.15 - Influência do tratamento térmico a 56,5°C nas curvas de tensão-deformação para quatro porções de um mesmo fio de PCL, submetidas a diferentes condições: sem tratamento, tratados a 56,5°C durante 1 min, 2 min e 3 min.

A Figura 3.15 ilustra um caso representativo da influência do tratamento térmico a 56,5°C nos fios de PCL. Tal como no tratamento a 55°C, o regime elástico das curvas é bastante semelhante, apontando consequentemente para uma similaridade a nível dos parâmetros mecânicos. De facto, mais uma vez, registou-se apenas uma ligeira diferença entre os valores de módulo de Young e tensão de cedência para as amostras de um mesmo fio (da mesma ordem apontada nos resultados do tratamento térmico anterior). No Anexo B encontram-se todos os valores calculados para este novo tratamento, em forma de tabela. Assim, verifica-se novamente o insucesso do tratamento térmico – agora a 56,5°C – no aumento das propriedades mecânicas dos fios. Dado que acima desta última temperatura testada os fios de PCL já apresentam características texturais e de manuseamento indesejáveis, não foram efectuados tratamentos térmicos adicionais a temperaturas superiores.

Fios de PLGA

A Figura 3.16 ilustra a influência da aplicação de um tratamento térmico a diferentes temperaturas nas curvas de tensão-deformação (e consequentemente nas propriedades mecânicas) das porções de um mesmo fio de PLGA. Esta figura é representativa da resposta do conjunto de amostras face à aplicação do tratamento térmico.

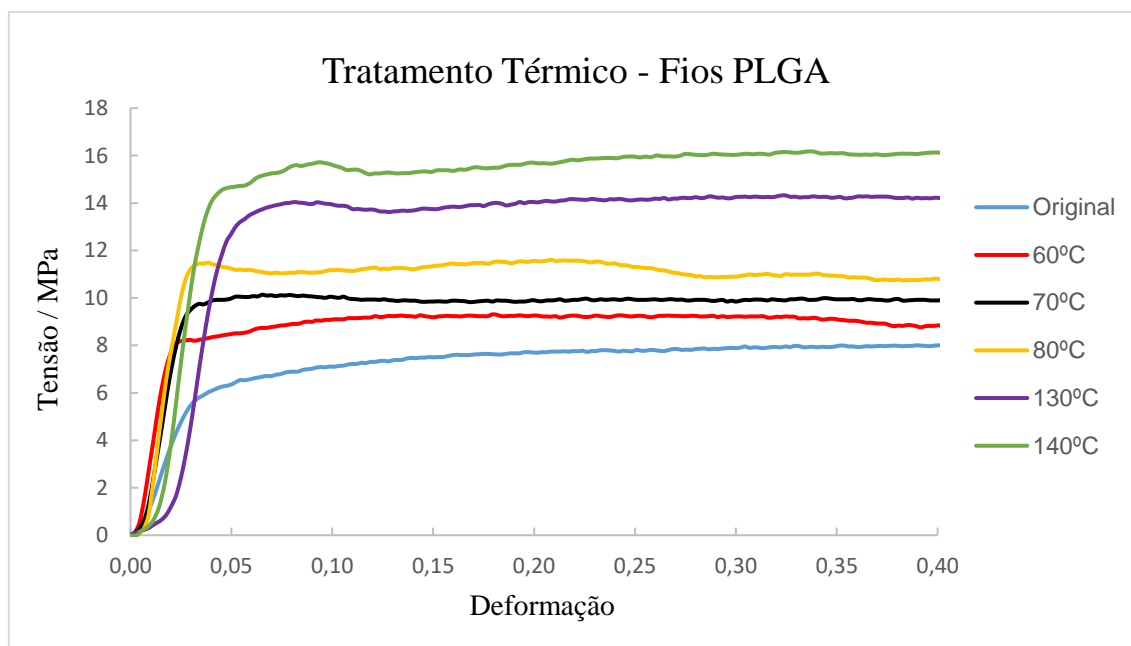


Figura 3.16 - Influência do tratamento térmico nas curvas de tensão-deformação de diferentes porções de um mesmo fio de PLGA, submetidas às temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C, 130°C e 140°C.

Por visualização gráfica, é notável a existência de diferenças entre as curvas das porções de um mesmo fio submetidas às diferentes temperaturas. Para todas as porções de fio submetidas à mesma condição térmica, calculou-se a média e o respectivo desvio padrão das propriedades mecânicas de interesse. Assim, é possível avaliar a progressão dos parâmetros mecânicos ao longo da aplicação de temperaturas consecutivamente maiores. A Tabela 3.4 apresenta os resultados médios obtidos respectivos ao módulo de Young e tensão de cedência. No Anexo B, são apresentados em forma de tabela estes parâmetros calculados para todas as amostras testadas.

Tabela 3.4 – Valores médios do módulo de Young e tensão de cedência para fios de PLGA submetidos às diferentes condições do tratamento térmico aplicado.

Condição	Módulo de Young / MPa	Tensão de Cedência / MPa
Original	506 ± 158	10 ± 3
60°C	750 ± 193	12 ± 3
70°C	745 ± 209	13 ± 3
80°C	772 ± 248	15 ± 3
130°C	939 ± 262	20 ± 5
140°C	895 ± 238	22 ± 6

Analizando os valores da Tabela 3.4 e comparando com a média obtida para os parâmetros dos fios originais, é possível verificar um aumento significativo geral das propriedades mecânicas. Para esta comparação foi utilizada como referência a média dos parâmetros calculada considerando todas as amostras originais de PLGA, dado que não se possui dados estatísticos suficientes para desprezar algumas amostras.

Em relação à tensão de cedência, verifica-se um aumento linear desta propriedade à medida que a temperatura aplicada é superior. Todos os valores calculados são sucessivamente superiores ao valor médio original de 10 MPa.

No que toca ao módulo de Young – que apresenta um valor médio de 506 MPa para os fios originais – regista-se um aumento de cerca de 50% do valor original para três primeiras temperaturas mais baixas. Assim, não se observa uma diferença substancial entre estes três primeiros valores médios do tratamento térmico. Para as restantes temperaturas – 130°C e 140°C - verifica-se uma subida de 85% e 76%, respectivamente. De uma perspectiva geral, observa-se um aumento deste parâmetro, embora este não seja totalmente linear com o aumento da temperatura utilizada. Este facto pode ser justificado pela existência de defeitos em partes de alguns fios ou ainda provavelmente pela falta de dados estatísticos suficientes.

Para as primeiras três temperaturas, o aumento das propriedades mecânicas está relacionado com o facto de o material utilizado possuir um pico de fusão perto dos 70°C, onde sofre um fenómeno de fusão parcial. Ao submeter os fios a temperaturas perto deste pico, são provavelmente formados pontos de contacto entre as fibras, levando à melhoria do desempenho mecânico do fio.

Para as temperaturas superiores de 130°C e 140°C, a melhoria das propriedades mecânicas é explicada pelo facto de existir de uma redução e compactação dos fios após o tratamento. Este fenómeno morfológico produz um fio mais coeso, que leva consequentemente a um aumento das suas propriedades mecânicas. No entanto, as mesmas alterações que levam a uma melhoria do desempenho mecânico nesta gama de temperaturas deixam o fio com propriedades texturais indesejáveis a nível de aplicação para fios de sutura.

3.6.3 Influência do Tratamento Mecânico

Face ao insucesso do tratamento térmico aplicado aos fios de PCL, optou-se pela estratégia de aplicação de um tratamento mecânico. Este tratamento consistiu em provocar um estiramento inicial ao fio que desencadeasse uma deformação plástica no mesmo, através da realização de um ensaio de tracção. Posteriormente, é efectuada uma “compressão” (é diminuída a extensão até a tensão se anular), seguida de uma segunda tracção, que pretende avaliar as propriedades mecânicas após o estiramento. Esta sequência efectuada na máquina de tracção pretende mimetizar um ciclo mecânico (em que o fio é esticado e relaxado várias vezes), de modo a provar o conceito de tratamento mecânico para fios de sutura.

A Figura 3.17 ilustra o tratamento mecânico aplicado a cada fio, apresentando um gráfico da força aplicada, F , em função da extensão, ΔL . Através da mesma é possível observar as três fases do tratamento mecânico aplicado, sendo que se observam algumas diferenças a nível das duas curvas de tracção, indicando que do tratamento resultaram algumas modificações a nível de parâmetros mecânicos.

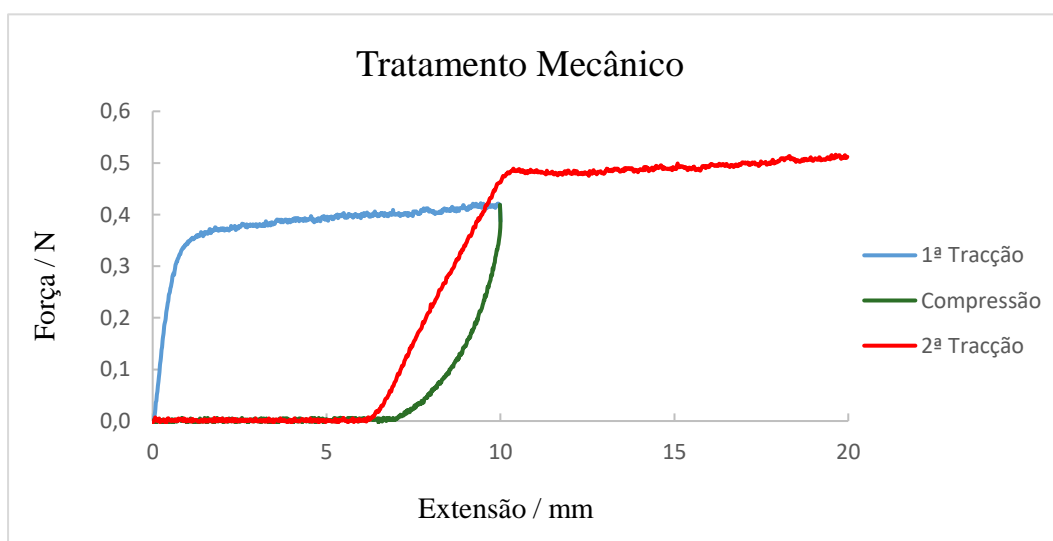


Figura 3.17 - Representação gráfica da aplicação do tratamento mecânico aos fios de PCL, que consiste em três fases: estiramento do fio – 1ª tracção; compressão; e 2ª tracção.

A fim de verificar a influência deste tratamento pós-produção, foi novamente calculado o valor médio do módulo de Young e tensão de cedência das amostras antes e depois do estiramento. A Tabela 3.5 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3.5 – Valores médios do módulo de Young e tensão de cedência para fios de PCL antes e depois da aplicação do tratamento mecânico.

Condição	Módulo de Young / MPa	Tensão de Cedência / MPa
Original	41 ± 8	2,5 ± 0,4
Pós - Tratamento	15 ± 2	3,4 ± 0,5

Analisando os resultados apresentados, verifica-se uma descida significativa do módulo de Young após o tratamento mecânico e um aumento ligeiro da tensão de cedência.

A diminuição do módulo de Young pode dever-se ao facto do estiramento ter provocado uma maior separação das cadeias moleculares do polímero, resultando num enfraquecimento do fio em vez de um aumento da sua coesão.

Quanto à tensão de cedência, o aumento da mesma é explicado pelo facto de se ter provocado um estiramento até valores de deformação em que o material já se encontra em regime plástico. Ao entrar neste regime e, conseqüentemente, ao aplicar tensões superiores à tensão de cedência original, esta última irá sofrer um aumento. Este último facto leva a um aumento da gama de tensões dentro do regime elástico.

Face aos resultados obtidos, constata-se que o tratamento mecânico não surtiu o efeito desejado nas propriedades mecânicas dos fios de PCL. Não obstante do aumento ligeiro da tensão de cedência, este era sempre esperado devido ao tipo de tratamento e às condições que foram aplicadas. Apesar de poderem existir erros de cálculo relativos a uma redução do diâmetro do fio após o estiramento que levem à discrepância de valores registada a nível do módulo de Young, estas correcções nunca seriam de uma ordem suficiente para se poder observar um aumento desta propriedade. Desta forma, para o material polimérico testado, o tratamento mecânico também não resultou.

3.7 Avaliação da Resistência dos Nós

Após a realização do ensaio de tracção por forma a submeter o fio de sutura (com um nó elaborado) a uma tensão mecânica e depois de se ter verificado a sua rotura, foi registado o aspecto final do fio. Como já referido, o foco da avaliação dos resultados obtidos nesta secção consiste em identificar o local da rotura e avaliar a sua proximidade com a zona do nó.

Fios de PCL

A principal dificuldade nos testes de avaliação da resistência dos nós em fios de PCL residiu na parte relativa à rotura dos mesmos. Sendo que o PCL é um material que pode sofrer elevadas deformações e que a máquina de tracção disponível permite somente uma extensão de 90 mm, foi necessário, na maior parte dos casos, uma repetição do ensaio de modo a provocar a fractura do material. Assim, após o primeiro ensaio, as extremidades do nó traccionadas foram cortadas e colocou-se, de novo, o fio na posição original com um L_0 de 1 cm. Embora esta estratégia tenha resolvido o problema observado, é de salientar que as extremidades traccionadas no segundo ensaio não são as originais – o que não é um método totalmente fiel à situação que se queria reproduzir.

Não obstante, foram realizados deste modo os ensaios e avaliados os seus resultados. Para todos os fios de PCL testados, verificou-se que em nenhum deles ocorreu uma rotura na zona do nó. A Figura 3.18 ilustra o estado de um fio de PCL antes e depois do ensaio mecânico, demonstrando que a rotura (destacada a vermelho) ocorreu numa zona distante do nó (destacada a azul).

Para alguns casos, a rotura do fio deu-se mais perto da zona do nó. A Figura 3.19 ilustra tal situação. É de recordar que, em comparação com a Figura 3.18, este fio apresenta um comprimento menor pois foram cortadas as suas extremidades por forma a realizar a repetição do ensaio. O facto de a rotura ocorrer mais perto do nó pode ser justificado pelo caso de ter sido necessário realizar um segundo ensaio: ao repetir o mesmo numa zona novamente perto do nó está assim a promover-se uma rotura mais próxima deste elemento. De facto, este acontecimento verificou-se apenas para fios aos quais foi necessário repetir o ensaio de modo a provocar a sua rotura. Assim, a Figura 3.19 é representativa destes casos.

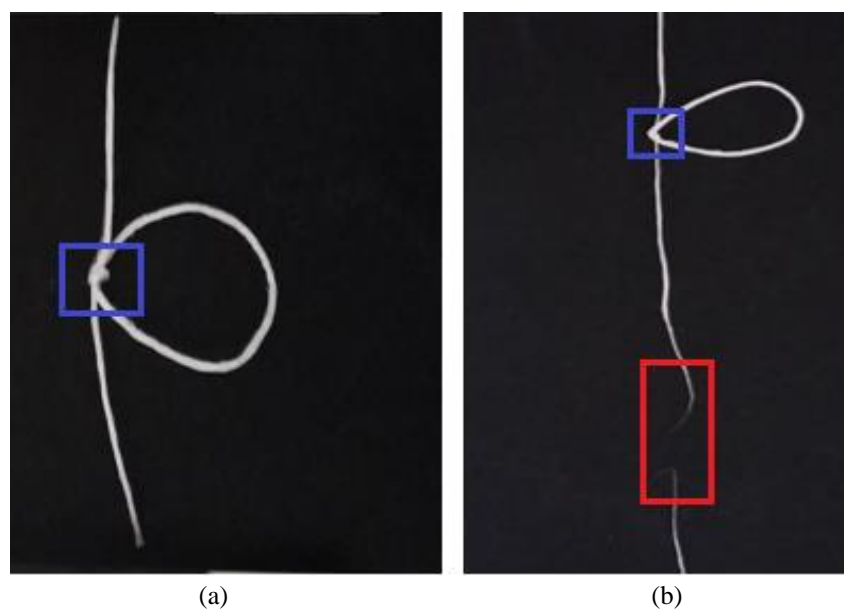


Figura 3.18 - Fio de PCL com um nó de cirurgião (a) antes e (b) depois do ensaio mecânico. Observa-se uma rotura (zona destacada a vermelho) do material distante da zona do nó (destacada a azul).

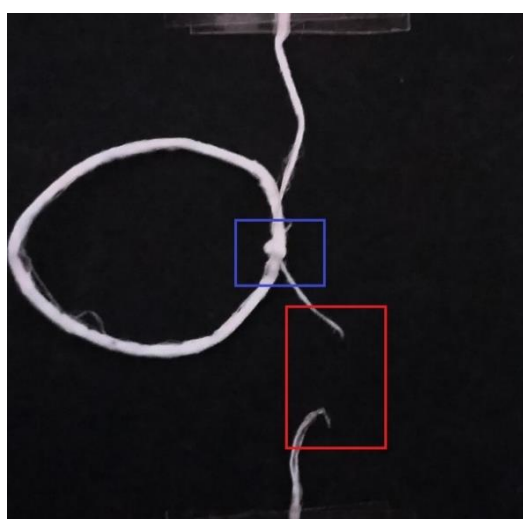


Figura 3.19 - Fio de PCL com um nó de cirurgião cujo local de rotura (destacado a vermelho) ocorreu perto da zona do nó (destacada a azul).

Face aos resultados e mesmo tendo em conta as limitações do estudo, pode-se afirmar que os fios de PCL produzidos apresentam uma boa resistência a nível do nó. Efectivamente, mesmo sob a aplicação de uma tensão mecânica, este elemento nunca cedeu e partiu.

Fios de PLGA

Para os testes realizados com os fios de PLGA, o procedimento revelou-se mais simples, na medida em que este material é mais rígido e por isso a sua rotura ocorre para deformações menores do que a extensão máxima da máquina de tracção. Desta forma, não foi necessário proceder à repetição de nenhum ensaio.

Para todos os fios de PLGA submetidos ao ensaio de tracção verificou-se uma rotura dos mesmos distante da zona do respectivo nó. Ao contrário da situação anterior com os fios de PCL, esta rotura deu-se sempre visivelmente bastante afastada da zona do nó. Deste modo, pode-se concluir que os fios de PLGA também apresentam uma boa resistência a nível do nó. A Figura 3.20 ilustra esta situação, apresentando o aspecto de um fio com o nó antes e depois do ensaio mecânico. A zona do nó encontra-se destacada, em ambas as imagens, a azul; enquanto o local de rotura do material é destacado a vermelho.

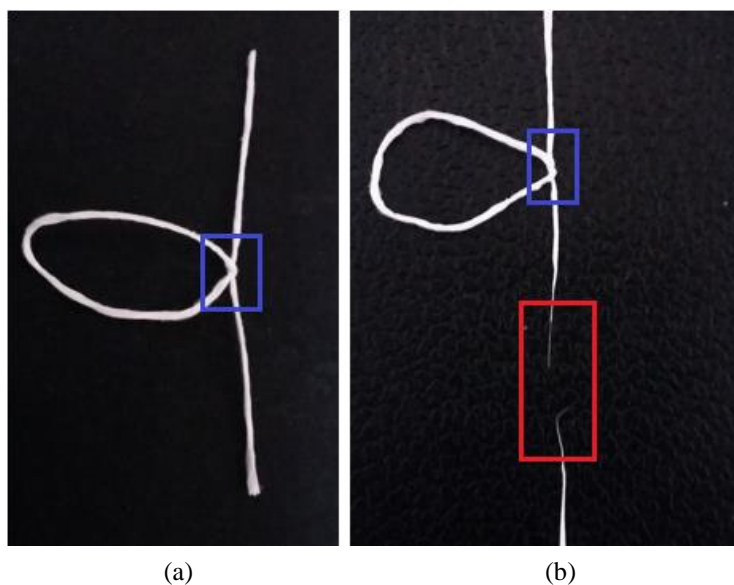


Figura 3.20 - Fio de PLGA com um nó de cirurgião (a) antes e (b) depois do ensaio mecânico. Observa-se uma rotura (zona destacada a vermelho) do material distante da zona do nó (destacada a azul).

3.8 Avaliação da Segurança dos Nós

A avaliação da segurança a nível dos nós reside na observação da sua integridade após a aplicação de uma tensão mecânica nas extremidades do fio resultantes do corte na laçada. Por outras palavras, este teste baseia-se na verificação que o nó não se desfaz quando sujeito a forças exteriores, sendo assim uma avaliação de natureza qualitativa. Nestes testes, o ensaio decorreu até ao momento da rotura do fio, de modo a aplicar durante o máximo de tempo a tensão mecânica sem o fio partir.

Fios de PCL

Para todos os fios de PCL testados, a estrutura do nó manteve-se intacta após o ensaio. A Figura 3.21 apresenta o estado de um nó (destacado a azul) antes e depois do ensaio mecânico. Verifica-se que o nó continua igual, o que prova que a aplicação de uma tensão mecânica não o desfez. Esta situação verificou-se para todos os fios testados, sendo a Figura 3.21 representativa do conjunto de resultados. Deste modo, confirmou-se a segurança deste elemento para os fios de PCL produzidos.

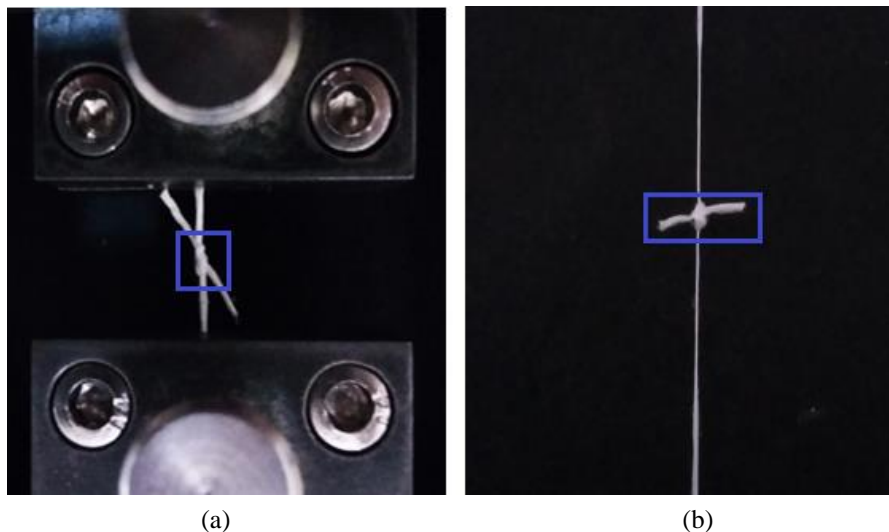


Figura 3.21 - Aspecto do nó num fio de PCL (a) antes e (b) depois do ensaio mecânico, onde se verifica a manutenção da sua integridade física.

Fios de PLGA

À semelhança do caso anterior para os fios de PCL, concluiu-se também que todos os fios de PLGA apresentam uma boa segurança a nível do nó. A Figura 3.22 ilustra o aspecto de um nó cirúrgico num fio de PLGA antes e depois do ensaio mecânico, sendo representativa de todos os fios testados. Verificou-se, mais uma vez, que este não se desfaz numa situação em que está submetido a uma tensão mecânica exterior.

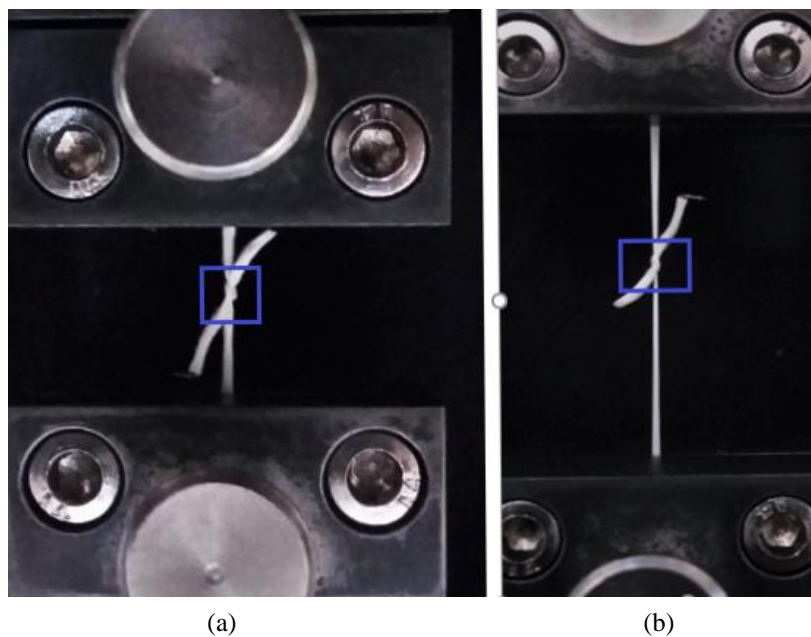


Figura 3.22 - Aspecto do nó num fio de PLGA (a) antes e (b) depois do ensaio mecânico, onde se verifica a manutenção da sua integridade física.

4 Conclusões e Perspectivas Futuras

O presente projecto de tese tinha como objectivo geral associar a técnica de electrofiação como um novo método de produção para fios de sutura. Assim, pretendia-se estabelecer uma configuração da técnica que permitisse a produção de fios poliméricos de forma contínua e controlada e que lhes conferisse um conjunto de características inédito. Este processo é passível de patentear, na medida em que estipula um novo método de produção para um dispositivo médico comum.

A técnica de dupla electrofiação possibilitou a produção dos fios pretendidos com diferentes origens poliméricas. O facto de se recorrer a duas agulhas como fonte de solução, levou a uma maior taxa de produção do que a técnica de electrofiação convencional proporcionaria. A utilização adicional de uma unidade cilíndrica rotatória permitiu uma recolha controlada dos filamentos produzidos. Não obstante do sucesso desta montagem experimental, o procedimento manual para a produção final do fio propicia um maior número de defeitos morfológicos. Como trabalho futuro, seria crucial automatizar esta última parte do procedimento, minimizando assim a intervenção manual.

Face à montagem experimental estipulada, também se pretendia estudar a potencialidade de uma produção à escala industrial. Ao verificar o mesmo sucesso em termos de produção de fios para a montagem do sistema múltiplo de dupla electrofiação, provou-se conceitualmente a possibilidade de extensibilidade da técnica para fins industriais.

Tendo em conta as limitações do material disponível para a configuração de novas montagens de electrofiação, estudou-se apenas a técnica de dupla electrofiação. Como pesquisa futura seria interessante o estudo de outras montagens experimentais, nomeadamente as que recorrem a outras fontes de solução polimérica que não a agulha, por forma a maximizar a taxa de produção.

Após a produção dos fios, estes foram caracterizados morfológicamente. Em termos dos diâmetros medidos, observou-se uma uniformidade dos mesmos. Este aspecto torna-se importante na medida em que indica que, controlando o tempo e velocidade de recolha, se consegue obter fios com um calibre dentro de um intervalo específico.

Quanto à análise morfológica via SEM, esta revelou uma organização das fibras preferencialmente alinhada, embora se tenha observado uma distribuição circunferencial ou elíptica de algumas, provavelmente resultantes da manipulação do fio.

Estabelecida a técnica de produção, o trabalho científico focou-se no aumento da coesão do fio e na melhoria das suas propriedades mecânicas. Este estudo tinha como objectivo o aumento do regime elástico do fio, dado que é no mesmo que o cirurgião desempenha o seu trabalho. Deste modo, foram aplicados tratamentos pós-produção aos fios produzidos e compararam-se os parâmetros mecânicos iniciais com os obtidos após o tratamento. Iniciou-se o estudo com a aplicação de um tratamento térmico aos dois tipos de fios poliméricos, em que a determinação das temperaturas se baseou nas informações fornecidas pela DSC. Apenas para os fios de PLGA se verificou uma melhoria das propriedades mecânicas, nomeadamente a nível do módulo de Young e tensão de cedência. No entanto, a possibilidade de este polímero estar degradado compromete os resultados obtidos. Face ao insucesso registado para o tratamento térmico dos fios de PCL, optou-se pela estratégia de aplicação de um tratamento mecânico. Este último acabou por enfraquecer o material polimérico, registando-se apenas um ligeiro aumento da tensão de cedência, que era de qualquer forma esperado.

O facto de se ter observado um insucesso nos tratamentos pós-produção a nível dos fios de PCL, não invalida que estes não resultem para outros materiais poliméricos. Na verdade, os polímeros utilizados no decorrer deste trabalho científico funcionaram apenas como materiais de teste para o processo de produção e tratamento que foram gradualmente estabelecidos. Assim, os parâmetros mecânicos determinados para os fios originais não constituem uma informação relevante em termos do próprio valor, mas sim em termos de uniformidade e como base de comparação para averiguar a influência dos tratamentos.

Em termos de trabalho científico futuro, é necessário um estudo mais pormenorizado da aplicação de tratamentos pós-produção com diferentes materiais poliméricos. Nomeadamente a nível do tratamento mecânico, este foi apenas aplicado conceptualmente através de uma máquina comum de tracção; futuramente é crucial estudar o mesmo num aparelho programado para a aplicação de cargas cíclicas. Após o estabelecimento da melhor estratégia de tratamento pós-produção, o passo seguinte será a sua inclusão na montagem do processo de produção.

No que toca à resistência e segurança do nó, os dois tipos de fio apresentaram bons resultados. Como sugestão futura, seria interessante calcular o coeficiente de fricção dos fios, que nos informa acerca das propriedades de manuseamento. Um coeficiente menor resulta numa maior facilidade de elaboração do nó, assim como num menor trauma para o tecido; no entanto também leva a uma pior segurança a nível do nó.

Referências Bibliográficas

- [1] Dennis, C., Sethu, S., Nayak, S., Mohan, L., Morsi, Y. Y., & Manivasagam, G. (2016). Suture materials - Current and emerging trends. *J Biomed Mater Res A*, 1544–1559. <http://doi.org/10.1002/jbm.a.35683>
- [2] Dart, J., & Dart, C. M. (2011). Suture Material: Conventional and Stimuli Responsive. In *Comprehensive Biomaterials* (1st ed., pp. 573–587). Elsevier. <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-055294-1.00245-2>
- [3] Hochberg, J., Meyer, K. M., & Marion, M. D. (2009). Suture Choice and Other Methods of Skin Closure. *Surgical Clinics of North America*, 89(3), 627–641. <http://doi.org/10.1016/j.suc.2009.03.001>
- [4] Ethicon Inc., (2005), Wound Closure Manual, [Online], Disponível: http://www.uphs.upenn.edu/surgery/Education/facilities/measey/Wound_Closure_Manual.pdf [Acesso: 20 Julho 2016]
- [5] Serag-Wiessner KG, (2006), Pocket Guide to Suture Materials, [Online], Disponível: <http://www.fmdental.pl/uploads/20110107131642.pdf> [Acesso: 30 Julho 2016]
- [6] Tajirian, A. L., & Goldberg, D. J. (2010). A review of sutures and other skin closure materials. *Journal of Cosmetic and Laser Therapy: Official Publication of the European Society for Laser Dermatology*, 12(6), 296–302. <http://doi.org/10.3109/14764172.2010.538413>
- [7] Roby, M. S., & Kennedy, J. (2004). Sutures. In *Biomaterials Science -An Introduction to Materials in Medicine* (2nd ed., pp. 614–627). Elsevier.
- [8] Pillai, C. K. S., & Sharma, C. P. (2010). Review Paper: Absorbable Polymeric Surgical Sutures: Chemistry, Production, Properties, Biodegradability, and Performance. *Journal of Biomaterials Applications*, 25(4), 291–366. <http://doi.org/10.1177/0885328210384890>

- [9] Bennett, R. G., & Angeles, M. D. L. (1988). Selection of wound closure materials. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 18(4), 619–637.
- [10] Kudur, M. H., Pai, S. B., Sripathi, H., & Prabhu, S. (2009). Sutures and suturing techniques in skin closure. *Indian Journal of Dermatology, Venereology and Leprology*, 75(4), 425–434. <http://doi.org/10.4103/0378-6323.53155>
- [11] Chellamani, K. P., Veerasubramanian, D., & Balaji, R. S. V. (2014). Implantable Medical Textiles: Synthetic Suture Manufacturing Technology. *Journal of Academia and Industrial Research*, 3(2), 67–72.
- [12] Shuakat, M. N., & Lin, T. (2014). Recent Developments in Electrospinning of Nano-fiber Yarns. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(2), 1389–1408. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2014.9197>
- [13] Wang, X., Zhang, K., Zhu, M., Yu, H., Zhou, Z., Chen, Y., & Hsiao, B. S. (2008). Continuous polymer nanofiber yarns prepared by self-bundling electrospinning method. *Polymer*, 49(11), 2755–2761. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.015>
- [14] Lee, J. H., Shin, D. W., Nam, K. B., Gim, Y. H., Ko, H. S., Seo, D. K., ... Yoo, J. B. (2016). Continuous bundles of aligned electrospun PAN nano-fiber using electrostatic spiral collector and converging coil. *Polymer*, 84(2016), 52–58. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.046>
- [15] Weldon, C. B., Tsui, J. H., Shankarappa, S. A., Nguyen, V. T., Ma, M., Anderson, D. G., & Kohane, D. S. (2012). Electrospun Drug-Eluting Sutures for Local Anesthesia. *J Control Release*, 161(3), 903–909. <http://doi.org/10.1016/j.conrel.2012.05.021>
- [16] Hu, W., Huang, Z.-M., & Liu, X.-Y. (2010). Development of braided drug-loaded nanofiber sutures. *Nanotechnology*, 21(31). <http://doi.org/10.1088/0957-4484/21/31/315104>
- [17] Padmakumar, S., Joseph, J., Neppalli, M. H., Mathew, S. E., Nair, S. V, Shankarappa, S. A., & Menon, D. (2016). Electrospun Polymeric Core–sheath Yarns as Drug Eluting Surgical Sutures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(11), 6925–6934. <http://doi.org/10.1021/acsami.6b00874>
- [18] Plácido, J. (2011). *Novas Suturas à Base de Nanofibras Poliméricas*. Tese de Mestrado em Engenharia Biomédica. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Lisboa, Lisboa. 97 pp.

- [19] Rosa, A. (2012). *Novas Suturas à Base de Nanofibras Poliméricas*. Tese de Mestrado em Engenharia Biomédica. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Lisboa, Lisboa. 103 pp.
- [20] Smit, E., Buttner, U., & Sanderson, R. D. (2005). Continuous yarns from electrospun fibers. *Polymer*, 46(8), 2419–2423. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.002>
- [21] Teo, W. E., Gopal, R., Ramaseshan, R., Fujihara, K., & Ramakrishna, S. (2007). A dynamic liquid support system for continuous electrospun yarn fabrication. *Polymer*, 48(12), 3400–3405. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.044>
- [22] Pan, H., Li, L., Hu, L., & Cui, X. (2006). Continuous aligned polymer fibers produced by a modified electrospinning method. *Polymer*, 47(14), 4901–4904. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.012>
- [23] Memarian, F., Latifi, M., & Amani-tehran, M. (2013). Journal of Industrial and Engineering Chemistry Innovative method for electrospinning of continuous TiO₂ nanofiber yarns: Importance of auxiliary polymer and solvent selection. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 6–11. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.008>
- [24] Dabirian, F., Ravandi, S. A. H., Sanatgar, R. H., & Hinestroza, J. P. (2011). Manufacturing of twisted continuous PAN nanofiber yarn by electrospinning process. *Fibers and Polymers*, 12(5), 610–615. <http://doi.org/10.1007/s12221-011-0610-6>
- [25] Ali, U., Zhou, Y., Wang, X., & Lin, T. (2012). Direct electrospinning of highly twisted, continuous nanofiber yarns. *Journal of the Textile Institute*, 103(1), 80–88. <http://doi.org/10.1080/00405000.2011.552254>
- [26] Niu, H., & Lin, T. (2012). Fiber generators in needleless electrospinning. *Journal of Nanomaterials*, 2012. <http://doi.org/10.1155/2012/725950>
- [27] Yener, F., & Jirsak, O. (2012). Comparison between the needle and roller electrospinning of polyvinylbutyral. *Journal of Nanomaterials*, 2012. <http://doi.org/10.1155/2012/839317>
- [28] Li, J., Gao, F., Liu, L. Q., & Zhang, Z. (2013). Needleless electro-spun nanofibers used for filtration of small particles. *Express Polymer Letters*, 7(8), 683–689. <http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.65>
- [29] Wang, X., Niu, H., Wang, X., & Lin, T. (2012). Needleless electrospinning of uniform nanofibers using spiral coil spinnerets. *Journal of Nanomaterials*, 2012. <http://doi.org/10.1155/2012/785920>

- [30] Tang, S., Zeng, Y., & Wang, X. (2010). Splashing Needleless Electrospinning of Nanofibers. *Polymer Engineering & Science*, 50(11), 2252–2257. <http://doi.org/10.1002/pen.21767>
- [31] Lu, B., Wang, Y., Liu, Y., Duan, H., Zhou, J., Zhang, Z., ... Xie, E. (2010). Super-high-throughput needleless electrospinning using a rotary cone as spinneret. *Small*, 6(15), 1612–1616. <http://doi.org/10.1002/sml.201000454>
- [32] Niu, H., Gao, W., Lin, T., Wang, X., & Kong, L. (2014). Composite Yarns Fabricated From Continuous Needleless Electrospun Nanofibers. *Polymer Engineering & Science*, 54(7), 1495–1502. <http://doi.org/10.1002/pen.23690>
- [33] Niu, H., Wang, X., & Lin, T. (2012). Needleless electrospinning: influences of fibre generator geometry. *Journal of the Textile Institute*, 103(July), 787–794. <http://doi.org/10.1080/00405000.2011.608498>
- [34] Niu, H., Wang, X., & Lin, T. (2012). Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7(Special Issue - Fibers), 17–22. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.066>
- [35] Molnar, K., & Nagy, Z. K. (2016). Corona-electrospinning: Needleless method for high-throughput continuous nanofiber production. *European Polymer Journal*, 74, 279–286. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.028>
- [36] Ramaswamy, S., Clarke, L. I., & Gorga, R. E. (2011). Morphological, mechanical, and electrical properties as a function of thermal bonding in electrospun nanocomposites. *Polymer*, 52(14), 3183–3189. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.05.023>
- [37] You, Y., Lee, S. W., Jin Lee, S., & Park, W. H. (2006). Thermal interfiber bonding of electrospun poly (L-lactic acid) nanofibers. *Materials Letters*, 60(11), 1331–1333. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.022>
- [38] Lee, S. J., Oh, S. H., Liu, J., Soker, S., Atala, A., & Yoo, J. J. (2008). The use of thermal treatments to enhance the mechanical properties of electrospun poly(e-caprolactone) scaffolds. *Biomaterials*, 29(10), 1422–1430. <http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.11.024>
- [39] Kancheva, M., Toncheva, A., Manolova, N., & Rashkov, I. (2015). Enhancing the mechanical properties of electrospun polyester mats by heat treatment. *Express Polymer Letters*, 9(1), 49–65. <http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.6>

- [40] Zhang, L., Liu, L., Pan, F., Wang, D.i, & Pan, Z. (2012). Effects of heat treatment on the morphology and performance of PSU electrospun nanofibrous membrane. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7(3), 7–16.
- [41] Zhou, N., Yao, L., Liang, Y., Yu, B., Ye, M., Shan, Z., & Qiu, Y. (2013). Improvement of mechanical properties of ramie/poly (lactic acid) (PLA) laminated composites using a cyclic load pre-treatment method. *Industrial Crops and Products*, 45, 94–99. <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.014>
- [42] Tian, L., Yan, T., & Pan, Z. (2015). Fabrication of continuous electrospun nanofiber yarns with direct 3D processability by plying and twisting. *Journal of Materials Science*, 50(21), 7137–7148. <http://doi.org/10.1007/s10853-015-9270-z>
- [43] Wang, X., Zhang, K., Zhu, M., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2008). Enhanced mechanical performance of self-bundled electrospun fiber yarns via post-treatments. *Macromolecular Rapid Communications*, 29(10), 826–831. <http://doi.org/10.1002/marc.200700873>
- [44] Zhu, L., Ren, B., & Goda, K. (2010). Improvement of Tensile Properties of Ramie Yarns by Applying a Winding Machine with Heat Treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 685–692. <http://doi.org/10.1002/app.32482>
- [45] Zong, X., Ran, S., Fang, D., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2003). Control of structure, morphology and property in electrospun poly(glycolide-co-lactide) non-woven membranes via post-draw treatments. *Polymer*, 44(17), 4959–4967. [http://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00464-6](http://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00464-6)
- [46] Labet, M., & Thielemans, W. (2009). Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society Reviews*, 38(12), 3484. <http://doi.org/10.1039/b820162p>
- [47] Cipitria, A., Skelton, A., Dargaville, T. R., Dalton, P. D., & Hutmacher, D. W. (2011). Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds—a review. *Journal of Materials Chemistry*, 93(ii), 1539–1550. <http://doi.org/10.1039/c0jm04502k>
- [48] Woodruff, M. A., & Hutmacher, D. W. (2010). The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 35(10), 1217–1256. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>
- [49] Nair, L. S., & Laurencin, C. T. (2007). Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 32(8-9), 762–798. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>

[50] Gentile, P., Chiono, V., Carmagnola, I., & Hatton, P. V. (2014). An overview of poly(lactic-co-glycolic) Acid (PLGA)-based biomaterials for bone tissue engineering. *International Journal of Molecular Sciences*, 15(3), 3640–3659. <http://doi.org/10.3390/ijms15033640>

[51] Avgoustakis, K. (2005). Polylactic-Co-Glycolic Acid (PLGA). In *Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering* (pp. 1–11). <http://doi.org/10.1081/E-EBBE-120013950>

[52] Azimi, B., Nourpanah, P., Rabiee, M., & Arbab, S. (2014). Poly(lactide-co-glycolide) Fiber: An Overview. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 9(1), 47–66.

[53] Wang, H.-S., Fu, G.-D., & Li, X.-S. (2009). Functional polymeric nanofibers from electrospinning. *Recent Patents on Nanotechnology*, 3(1), 21–31. <http://doi.org/10.2174/187221009787003285>

[54] Garg, K., & Bowlin, G. L. (2011). Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics*, 5(1). <http://doi.org/10.1063/1.3567097>

[55] Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325–347. <http://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>

Anexos

Anexo A – DSC

Neste anexo são apresentados os gráficos de DSC para as diferentes formas dos polímeros PCL e PLGA.

PCL

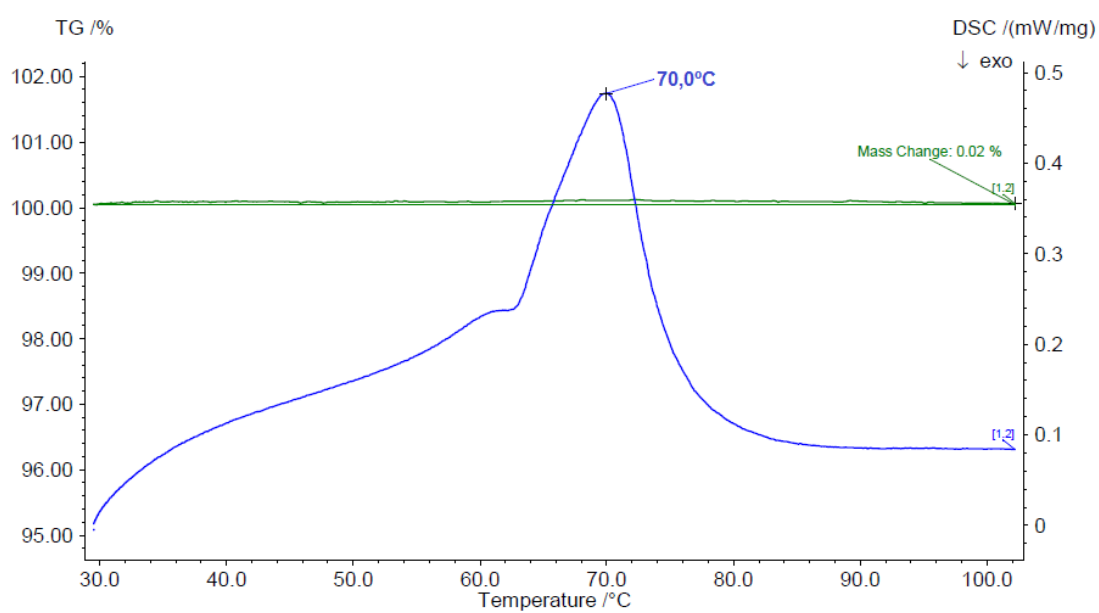


Figura A.1 - Gráfico de DSC para o polímero PCL na sua forma original.

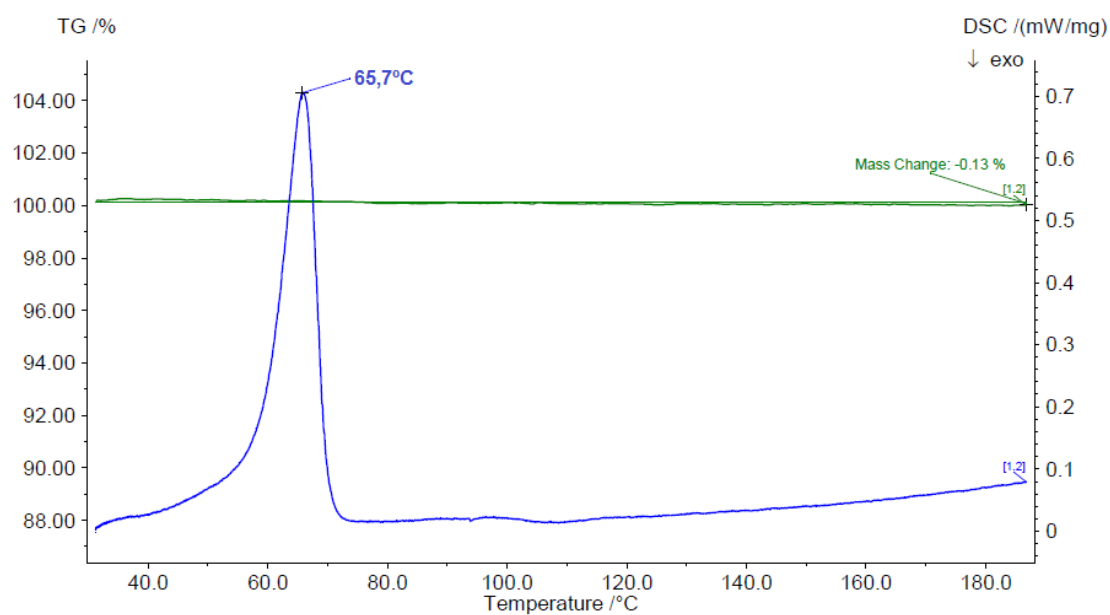


Figura A.2 - Gráfico de DSC de um filme de PCL.

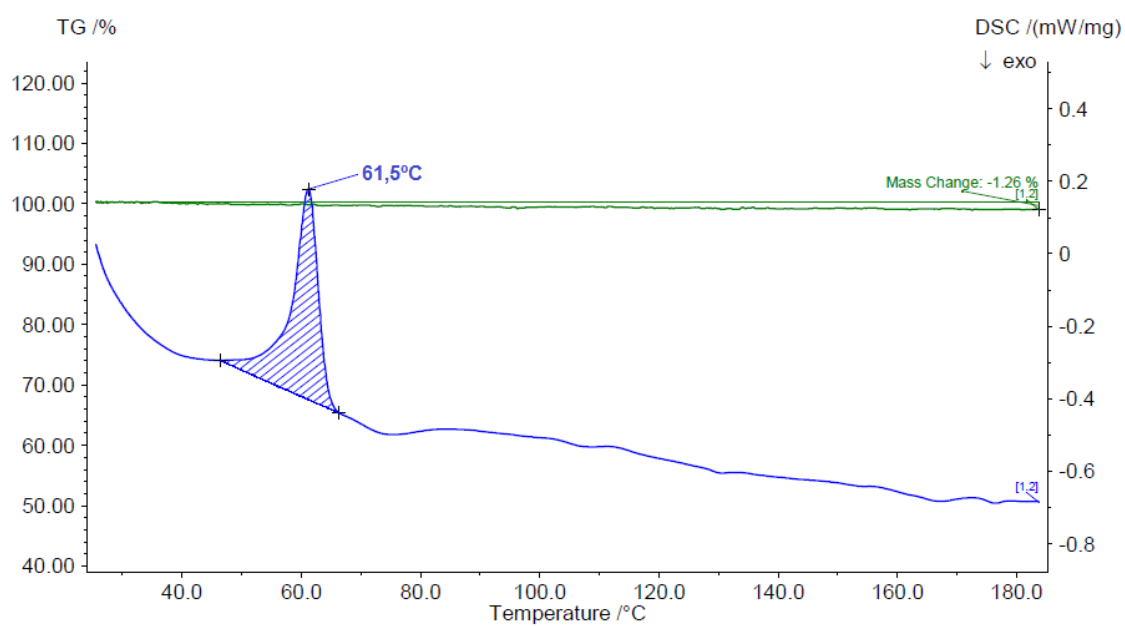


Figura A.3 - Gráfico de DSC de um fio de PCL aquecido a 56,5°C.

PLGA

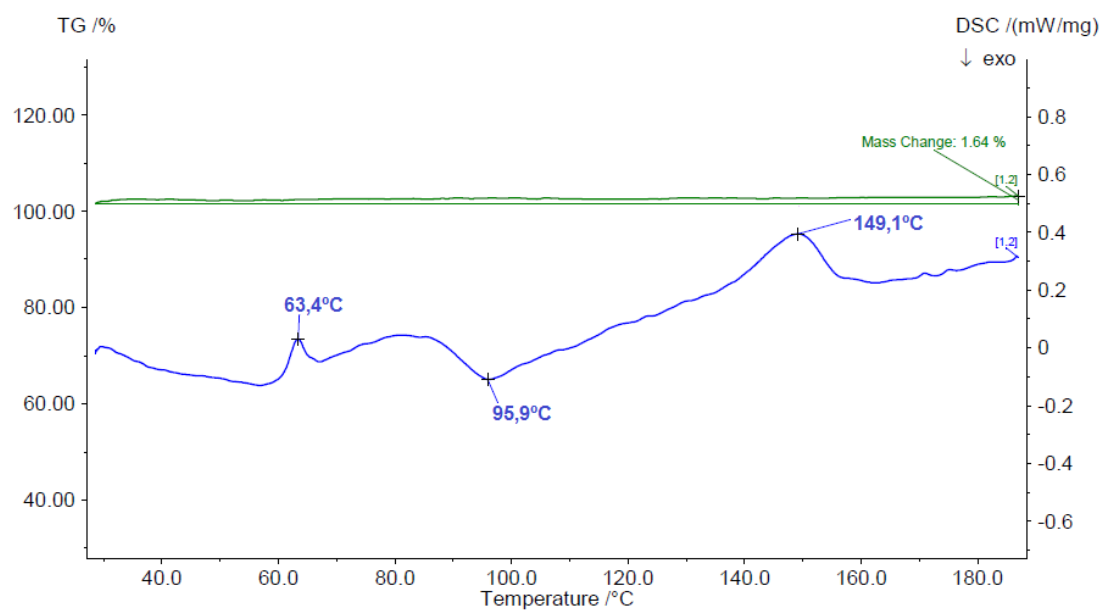


Figura A.4 - Gráfico de DSC de um fio de PLGA.

Anexo B – Caracterização Mecânica

Neste anexo são apresentadas tabelas que apresentam os valores determinados para o módulo de Young e tensão de cedência para cada porção de fio de PCL ou PLGA sujeita a uma determinada condição dos tratamentos térmicos aplicados.

Tabela B.1 - Valores do módulo de Young e tensão de cedência para todas as amostras de fios de PCL sujeitas às condições do tratamento térmico realizado a 55°C.

Fio	Condição	Módulo de Young / MPa	Tensão de Cedência / MPa
1	Original	65	3,8
	1 min	63	4,5
	2 min	52	3,8
	3 min	60	4,3
2	Original	38	3
	1 min	40	3
	2 min	49	3
	3 min	44	3,3
3	Original	39	3,25
	1 min	43	3,2
	2 min	49	3,4
	3 min	40	3,2
4	Original	33	1,75
	1 min	37	1,9
	2 min	30	1,9
	3 min	30	1,9
5	Original	43	2,75
	1 min	38	2,6
	2 min	39	2,7
	3 min	38	2,4

6	Original	64	3,9
	1 min	70	3,8
	2 min	57	4
	3 min	72	4,1
7	Original	45	3
	1 min	44	3,1
	2 min	49	3
	3 min	35	2,5
8	Original	71	4,2
	1 min	61	3,4
	2 min	67	4
	3 min	63	3,9
9	Original	40	2,5
	1 min	36	2,25
	2 min	44	2,7
	3 min	37	2,9

Tabela B.2 - Valores do módulo de Young e tensão de cedência para todas as amostras de fios de PCL sujeitas às condições do tratamento térmico realizado a 56,5°C.

Fio	Condição	Módulo de Young / MPa	Tensão de Cedência / MPa
1	Original	27	1,9
	1 min	24	1,9
	2 min	29	1,9
	3 min	30	2
2	Original	23	1,4
	1 min	28	1,8
	2 min	25	1,7
	3 min	33	1,8

3	Original	29	1,9
	1 min	24	1,9
	2 min	29	2,1
	3 min	33	2
4	Original	26	1,8
	1 min	23	1,6
	2 min	30	1,7
	3 min	28	1,8
5	Original	39	2,5
	1 min	41	2,5
	2 min	40	2,5
	3 min	36	2,2

Tabela B.3 - Valores do módulo de Young e tensão de cedência para todas as amostras de fios de PLGA sujeitas às diferentes condições do tratamento térmico realizado.

Fio	Condição	Módulo de Young / MPa	Tensão de Cedência / MPa
1	Original	526	11,5
	60°C	576	10,5
	70°C	662	11,5
	80°C	690	15,0
	130°C	740	22,4
	140°C	837	22,4
2	Original	677	13,0
	60°C	915	14,5
	70°C	1010	16,0
	80°C	1178	19,3
	130°C	1292	27,0
	140°C	386*	27,5

3	Original	599	11,0
	60°C	907	14,2
	70°C	790	15,7
	80°C	210*	14,5
	130°C	1000	21,0
	140°C	477*	24,0
4	Original	381	7,8
	60°C	571	10,3
	70°C	282*	9,5
	80°C	609	11,9
	130°C	282*	14,0
	140°C	520*	16,0
5	Original	255	6,5
	60°C	577	8,2
	70°C	516	9,8
	80°C	560	11,5
	130°C	627	13,5
	140°C	646	14,5
6	Original	600	13,0
	60°C	956	15,0
	70°C	509*	15,0
	80°C	821	19,0
	130°C	1034	23,0
	140°C	1203	29,0

* os valores assinalados não foram utilizados para o cálculo dos resultados médios, sendo considerados como erros de medição, cálculo ou ainda porções defeituosas do fio.